ANNALEN
DER
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH
F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. u. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

BAND 54.

DER GANZEN REIHE 359. BAND.

KURATORIUM:
M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, W. VOIGT, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON
W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT DREI FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1917.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

BERLIN
LIBRARY

Anon Fd.
9.E.S.
450+125.

WITHDRAWN
from
ALLEN COLLEGE
LIBRARY

22 1928

Inhalt.

Vierte Folge. Band 54.

Siebzehntes Heft.

Seite

1. K. R. Koch. Die Elastizitätsverhältnisse des mit Wasserstoff beladenen Palladiums 1
2. H. Seeliger. Weitere Bemerkungen zur „Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Gravitation“ 38
3. Fritz Erhardt. Die reversible magnetische Permeabilität bei hohen Frequenzen 41
4. R. Schachenmeier. Über ein stabiles Kristallgitter. Berichtigung und Nachtrag 61
5. Hermann Senftleben und Elisabeth Benedict. Über die optischen Konstanten und die Strahlungsgesetze der Kohle . . 65
6. Max B. Weinstein. Zu Hrn. Epsteins Bemerkungen über das Nernstsche Theorem 79

Ausgegeben am 8. Februar 1918.

Achtzehntes Heft.

1. J. Stark, M. Görcke u. M. Arndt. Ermittlung des Trägers des kontinuierlichen Spektrums der Wasserstoff-Kanalstrahlen 81
2. J. Stark. Erfahrung und Bohrsche Theorie der Wasserstoffspektren 111
3. Hermann Weyl. Zur Gravitationstheorie 117
4. L. Vegard und H. Schjelderup. Die Kristallstruktur der Alaune und die Rolle des Kristallwassers 146

Ausgegeben am 15. Februar 1918.

Neunzehntes Heft.

Seite

1. Sophus Weber. Die Methode von Martin Knudsen zur Bestimmung des Verhältnisses von Wärmeleitung zur Elektrizitätsleitung der Metalle nebst einigen physikalischen Konstanten des Wolframs 165
2. Bengt Beckman. Über den Einfluß transversaler Magnetisierung auf den elektrischen Widerstand von Tellur 182
3. V. Pieck. Über die Vorgänge im sogenannten Löschfunken. (Hierzu Tafel I—III.) 197

Ausgegeben am 22. Februar 1918.

Zwanzigstes Heft.

1. G. Bakker. Die Dicke und Struktur der Kapillarschicht einer Flüssigkeit in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf . . . 245
2. Hans Salinger. Über die Äquipotentialflächen in der positiven Lichtsäule des Glimmstromes 296
3. Th. Wereide. Maxwells Gleichungen und die Atomstrahlung 323

Ausgegeben am 1. März 1918.

Einundzwanzigstes Heft.

1. Sophus Weber. Experimentelle Untersuchungen über die Wärmeleitfähigkeit der Gase. I. 325
2. Friedrich Conrad. Untersuchungen von Strahlungseigenschaften einzelner Lichtquellen mit Hilfe objektiver Photometrie 357

Ausgegeben am 11. März 1918.

Zweiundzwanzigstes Heft.

1. Fritz Reiche. Zur Quantentheorie des Paramagnetismus . . 401
2. Sophus Weber. Untersuchungen über die Wärmeleitfähigkeit der Gase. II 437
3. G. Jäger. Die kinetische Theorie des osmotischen Druckes und der Raoultschen Gesetze. (Zweite Mitteilung.) 463

Ausgegeben am 21. März 1918.

Dreiundzwanzigstes Heft.

Seite

1. Sophus Weber. Theoretische und experimentelle Untersuchungen über die Wärmeleitfähigkeit von Gasgemischen . . 481
2. L. Holborn. Eine Vergleichung verschiedener Druckwagen 503
3. C. Bergholm. Elektrische Doppelbrechung in Flüssigkeiten 511
4. P. P. Ewald. Zur Begründung der Kristalloptik 519

Ausgegeben am 9. April 1918.

Vierundzwanzigstes Heft.

1. P. P. Ewald. Zur Begründung der Kristalloptik (Fortsetzung) 557
2. J. Stark. „Das Nordlichtspektrum ein Spektrum positiver Strahlen 598
3. Hilding Faxén. Die bei Interferenz von Röntgenstrahlen durch die Wärmebewegung entstehende zerstreute Strahlung 615

Namenregister zum Jahrgang 1917 621

Ausgegeben am 26. April 1918.

Nachweis zu den Figurentafeln.

Tafel I. V. Pieck.
„ II. „
„ III. „

1917. № 17.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 54. 7

1. *Die Elastizitätsverhältnisse des mit Wasserstoff beladenen Palladiums*[1]; *von K. R. Koch.*

Über die mannigfachen Veränderungen der physikalischen Konstanten des Palladiums, wenn es Wasserstoff aufgenommen hat, liegen schon eine Reihe von Arbeiten vor. In den einleitenden Abschnitten der neueren Arbeiten auf diesem Gebiete[2]) sind die bisher von früheren Forschern erhaltenen Resultate so ausführlich besprochen, daß ich mich mit dem Hinweis auf diese begnügen kann.

Bisher wenig untersucht sind die Änderungen, welche die *elastischen* Verhältnisse durch die Beladung mit Wasserstoff erfahren. Mir ist nur eine Untersuchung hierüber von Hesehus[3]) bekannt, der bei der Beladung bis zur Sättigung eine Abnahme des Wertes des Elastizitätsmoduls von rund 10 Proz. beobachtete. Es erschien mir deshalb nicht überflüssig, systematisch diese Änderungen zu untersuchen. Diese Arbeit, welche durch die gebotene, sehr langsam vorgenommene Beladung mit Wasserstoff sehr zeitraubend war, wurde bereits im Jahre 1914 begonnen, konnte jedoch der durch die Zeitereignisse hervorgerufenen Unterbrechungen wegen erst jetzt zu einem gewissen Abschluß gebracht werden.

Fig. 1 gibt eine schematische Darstellung des Apparates für die Untersuchungen der Dehnung und Drillung. Es sind nur die wesentlichen Teile und auch diese nur schematisch zur Darstellung gekommen. T_1 T_2 T_3 sind starke eiserne Träger, die fest in einer der Hauptkonstruktionswände des

1) Die Arbeit wurde mit Unterstützung der Rob. Bosch-Stiftung ausgeführt.

2) W. E. Mc Elfresh, Proc. Amer. Acad. (Boston) **39**. (14). 1904; F. Fischer, Ann. d. Phys. **20**. p. 503. 1906. G. Wolf, Zeitschr. f. physik. Chem. **87**. p. 575. 1914. B. Beckman, Ann. d. Phys. **46**. p. 481. 1915.

3) X. Hesehus, Journ. d. Phys. **9**. p. 365. 1880.

Hauses vermauert sind; an diesen war der eigentliche Apparat befestigt. (Da nach den Untersuchungen von F. Fischer[1]) die Menge des okkludierten Wasserstoffs durch die Widerstandsänderung des Palladiums genau gegeben schien, so nahm ich anfänglich eine direkte Bestimmung der Wasserstoffbeladung nicht vor; erst später, als sich Abweichungen ergaben, fügte ich auch hierfür eine Einrichtung hinzu.) An T_1 ist der zu untersuchende Palladiumdraht aufgehängt und mit Ansatzstücken Pt_1 und Pt_2 aus 2 mm dickem Platindraht versehen; diese sind an ihren Enden etwas ausgebohrt und der Palladiumdraht Pd eingeschoben und mit Silber in ihnen verlötet. Die Drähte sind umgeben von dem oben offenen Glasrohr G, das unten durch einen Gummistopfen, durch den Pt_2 hindurchgeführt ist, geschlossen ist; das Rohr enthält verdünnte Schwefelsäure ($s = 1{,}18$), denn es sollte die Beladung mit Wasserstoff elektrolytisch erfolgen; es befinden sich deshalb an der Wand des Rohres noch drei Platindrähte, im Dreieck den Palladiumdraht umgebend (vgl. Fig. 1a, Querschnitt), die mit dem + Pol einiger Akkumulatoren verbunden sind, während der Palladiumdraht am − Pol liegt. Durch einen Stromwender kann zum Zwecke der Widerstandsmessung des Palladiumdrahtes der polarisierende Strom ausgeschaltet werden und dafür $Pt_1\,Pd\,Pt_2$ als Zweig in eine Brücke, die wie 1 : 1000 geschaltet war, eingeschaltet werden. Nur während dieser nur einige Minuten in Anspruch nehmenden Messung ist der polarisierende Strom unterbrochen; während der längere Zeit dauernden Dehnungs- und Drillungsmessungen bleibt er dagegen geschlossen; das ist wichtig, da die durch die Wasserstoffbeladung hervorgerufenen Konstantenänderungen bei Unterbrechung des Stromes sofort rückgängig werden.

Die Messungen der Dehnung des Palladiumdrahtes durch ein angehängtes Gewicht zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls geschahen mit einem Spiegelfühlhebel, dessen Genauigkeit für den abgelesenen Skalenteil bis auf 2 μ gesteigert war; hiervon waren die Zehntel noch gut zu schätzen. Die Genauigkeit dieser Messungen wird dadurch der mit Lichtinterferenzen nahe gebracht. Geeicht wurde der Spiegel-

1) F. Fischer, Ann. d. Phys. 20. p. 503. 1906.

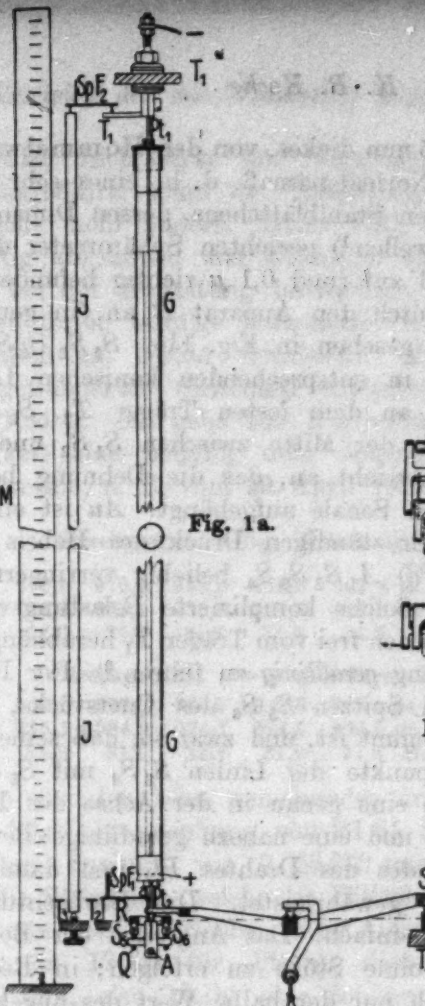


Fig. 1a.

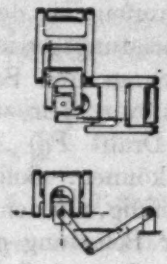


Fig. 2.

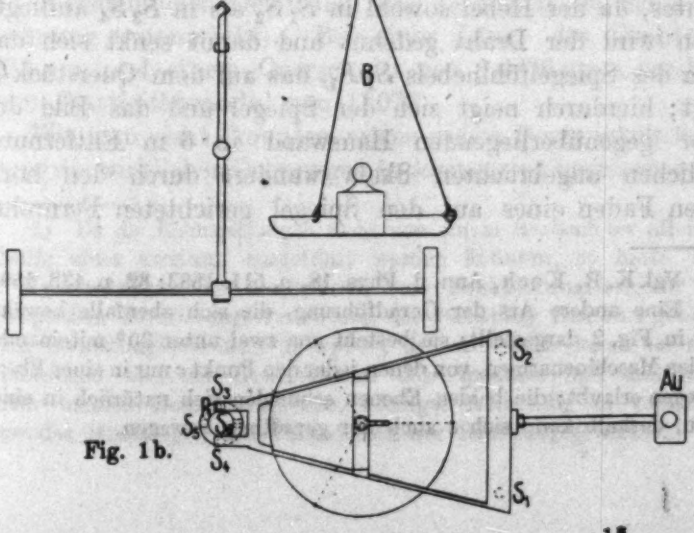


Fig. 1b.

fühlhebel durch ein 0,5 mm dickes, von den Hommelwerken (Mainz) hergestelltes Normalendmaß, d. h. eines sehr genau planparallel hergestellten Stahlblättchens, dessen Dimensionen mit dem durch Lichtwellen[1]) geeichten Sphärometer des Instituts kontrolliert und auf rund 0,1 μ richtig befunden war. Die Belastung griff durch den Apparat B an (in genauerer Darstellung von oben gesehen in Fig. 1b). $S_1 S_2$ $S_3 S_4$ sind konische Spitzen, die in entsprechenden konischen Löchern und Schnitten ($S_1 S_2$ an dem festen Träger T_3, $S_3 S_4$ am Ring R) angreifen; in der Mitte zwischen $S_1 S_2$ und $S_3 S_4$ greift das Belastungsgewicht an, das die Dehnung bewirkt, vermittelst Schnur und Schale aufgehängt. Au ist ein Ausgleichsgewicht, um den ständigen Druck des Hebels selber (als Zug am Draht Pd) $A_1 S_2 S_3 S_4$ beliebig verringern bzw. aufheben zu können. Solche komplizierte Belastungsvorrichtung ist notwendig, um den frei vom Träger T_1 herabhängenden Draht bei der Belastung *geradlinig* zu führen.[2]) Der Ring R selber ruht auf zwei Spitzen $S_5 S_6$ des Querstücks, in das der Draht Pt_2 eingeklemmt ist, und zwar so, daß seine Achse sich in dem Schnittpunkte der Linien $S_3 S_4$ mit $S_5 S_6$ befindet. Hierdurch ist eine genau in der Achse des Drahtes angreifende Belastung und eine nahezu geradlinige Bewegung des freihängenden Endes des Drahtes Pt_2 und damit auch des Palladiumdrahtes gewährleistet. Die Beobachtung gestaltet sich nun sehr einfach. Das Angreifen der Belastung hat ganz allmählich ohne Stöße zu erfolgen; in Rechnung zu setzen ist natürlich nur der halbe Wert des angehängten Gewichtes, da der Hebel sowohl in $S_1 S_2$ als in $S_3 S_4$ aufliegt; dadurch wird der Draht gedehnt und damit senkt sich das Ende a des Spiegelfühlhebels SpF_1, das auf dem Querstück Q aufliegt; hierdurch neigt sich der Spiegel und das Bild der an der gegenüberliegenden Hauswand in 6 m Entfernung befindlichen angebrachten Skala wandert durch den horizontalen Faden eines auf den Spiegel gerichteten Fernrohrs

1) Vgl. K. R. Koch, Ann. d. Phys. 18. p. 511. 1883; 82. p. 432. 1894.

2) Eine andere Art der Geradführung, die sich ebenfalls bewährt hat, ist in Fig. 2 dargestellt; sie besteht aus zwei unter 90° miteinander wirkenden Maschinenarmen, von denen jeder den Punkt c nur in einer Ebene zu bewegen erlaubt; die beiden Ebenen schneiden sich natürlich in einer Geraden, deshalb kann sich c auch nur geradlinig bewegen.

von großer Lichtstärke und Vergrößerung.[1]) Die Ablesung wird ausgeführt, wenn die Einstellung *nach* der Belastung sich nicht mehr ändert. Dann wird das Belastungsgewicht vorsichtig abgehoben und wiederum abgelesen; es wird also immer bei der *Ent*lastung beobachtet, dadurch werden Fälschungen durch etwaige auftretende ständige Deformationen bekanntlich am besten vermieden. *Ein* durch das Fadenkreuz gewanderter Skalenteil entspricht, wie die Eichung ergab, 1,84 μ. Ich gebe zur Beurteilung der Beobachtungsgenauigkeit eine beliebig dem Journal entnommene Beobachtungsreihe, z. B. vom 29. April 1917 an Draht V.

Streckgewicht 340 g. Belastung $\frac{300}{2}$ = 150 g.

Belastet	970,8	970,0	969,8	969,6	969,4 ps	
Entlastet	938,8	938,1	938,0	937,8	936,6 ps	
Senkung	32,0	31,9	31,8	31,8	31,8	Mittel 31,86 ps

Streckgewicht g + 20 g Zulage Belast. 150 g.

Belastet	967,0	966,8	966,5	9,668	966,1 ps	
Entlastet	935,1	934,9	934,7	934,5	934,3 ps	
Senkung	31,9	31,9	31,8	31,8	31,8	Mittel 31,84 ps

Generalmittel 31,85 ps

Also aus den zehn voneinander unabhängigen Beobachtungen folgt eine Senkung von 31,85 Skalenteilen; dies bedeutet eine Senkung von 0,058 630 mm. Hiervon ist abzuziehen die Streckung, welche die Hilfsplatindrähte Pt_1 und Pt_2 durch dieses Gewicht erleiden, unter Annahme eines Elastizitätsmoduls von 17000 für Platin; diese Korrektion beträgt 0,001497 mm, also bleibt eine Senkung von 0,057 133 mm (die überschüssigen Dezimalen sind natürlich am Schlusse der Rechnung unterdrückt). Bei einer Länge des Drahtes von 930,1 mm und einem Querschnitt von 0,2206 qmm ergibt dies einen Elastizitätsmodul von 11070.

Wie man sieht, konnten wegen dieser Genauigkeit der Ablesung die wirklichen Dehnungen äußerst gering bemessen werden.

---

1) Da die Beobachtungen nicht von einem Beobachter allein, ohne Beihilfe eines zweiten, ausgeführt werden konnten, so hatte ich von der Konstruktion einer besonderen, vom Beobachtungsfernrohr aus zu betätigenden Arretierungsvorrichtung der Belastung Abstand genommen. Herrn Sammlungsverwalter Klopfer, der mir auch sonst bei den Beobachtungen und der Konstruktion der Apparate half und dem ich hierfür meinen Dank ausspreche, besorgte freihändig in vorsichtigster Weise das Hinzufügen und Fortnehmen der Belastungsgewichte.

Dies war, wie schon erwähnt, deshalb von Bedeutung, weil die den Draht ständig belastenden Gewichte (Streckgewichte) nicht gering waren; sie bestanden aus dem Glasrohr *G* mit der Schwefelsäurefüllung, Gummistopfen am unteren Ende, den verschiedenen für die Geradführung und die Belastung notwendigen Metallstücken und endlich dem Drucke des Hebels $S_1 S_2$, der vermittelst einer Wage bestimmt werden konnte, sich aber durch Verschieben des Ausgleichsgewichtes (*Au*) beliebig verringern ließ. Dies in seiner Gesamtheit bildete das konstante Streckgewicht, das sich unter einen gewissen Betrag nicht herunterbringen läßt. Deshalb konnte das eigentliche Belastungsgewicht für die Dehnungen und damit die Dehnung selbst nicht groß sein, damit die Elastizitätsgrenze nicht erreicht bzw. überschritten wird. Übrigens erlaubt die große Empfindlichkeit des Spiegelfühlhebels (etwa $^2/_{1000}$ mm), eine solche Überschreitung sofort wahrzunehmen, da in diesem Falle sofort ein Wandern der Skalenteile durch das Fadenkreuz stattfindet. Eine solche Überschreitung läßt sich also immer erkennen und damit auch immer vermeiden, ausgenommen bei Draht II, bei dem sie absichtlich hervorgerufen wurde, weil von den früheren Forschern beobachtet war, daß das Verhältnis der Widerstände im beladenen und unbeladenem Zustande und damit nach F. Fischer die Menge des okkludierten Wasserstoffs von der Gewichtsspannung, unter welcher der Draht steht, abhängig ist. Bei Draht I und III fanden die Beobachtungen in der Nähe, aber noch innerhalb der Elastizitätsgrenze statt. Draht IV und V wurden weit unterhalb der Elastizitätsgrenze untersucht.

Die *Messung der Länge* des Palladiumdrahtes geschah vermittelst eines Kathetometers aus größerer (rund 4 m) Entfernung, das jedoch nicht in gewöhnlicher Weise benutzt wurde, sondern nur gleichsam als Komparator. Es befand sich nämlich unmittelbar neben dem Palladiumdraht, parallel zu ihm, ein gut vertikal gestellter, geeichter Millimetermaßstab (Holz, *M* in Fig. 1), der zusammen mit dem Palladiumdrahte selbst im Gesichtsfelde des Fernrohrs des Kathetometers zu sehen war; nachdem der Horizontalfaden des Fernrohrs (vermittelst einer Libelle) genau horziontal gestellt und auf eine Marke am Palladiumdraht — als solche diente die Stelle, an der Palladium- und Platinhilfsdraht Pt_1

und Pt_2 zusammenstoßen — eingestellt war, so konnte leicht die Lage der Marke vermittelst des horizontalen Fadens zum Maßstab M auf $^1/_{10}$ mm festgelegt und, indem am anderen Ende des Palladiumdrahtes dasselbe geschah, die Länge des Palladiumdrahtes und damit auch seine Änderungen durch die Wasserstoffbeladungen festgestellt werden.

Veränderungen der Länge des Drahtes muß natürlich auch der Fühlhebel angeben, und seine Angaben sollten unter Voraussetzung der Unbeweglichkeit der drei Träger T_1 T_2 T_3 mit denen des Kathetometers übereinstimmen. Dies ist nun durchaus nicht der Fall, sondern hier zeigten sich scheinbar wahllose, bei genauerer Prüfung periodische Schwankungen, die offenbar von der Erwärmung der Hauswand durch die Sonnenstrahlung herrühren. Die Hauswand nämlich, in welche die Träger eingemauert sind, ist eine Außenwand, die nach SW gelegen und damit in den Nachmittagsstunden der Sonnenstrahlung ausgesetzt ist. Jede Wärmeausdehnung der Wand muß sich am Fühlhebel, da der Draht am oberen Träger T_1 befestigt ist, als eine scheinbare Verkürzung des Drahtes zeigen, umgekehrt jede Zusammenziehung als Verlängerung. Dies wurde dadurch näher untersucht, daß auf dem (unteren) Träger T_2 ein 1,80 m langer Invarstab[1]) F aufgesetzt war, der an seinem oberen Ende eine kleine zentrale Körnung hatte; in diese paßte die Spitze des Fußes eines Spiegelfühlhebels SpF_2, dessen zwei andere Füße sich auf den Träger T_1 stützten; sein Hohlspiegel projizierte das Bild eines Nernstlampenstäbchens als Index auf eine 4 m entfernte Skala. Da der Ausdehnungskoeffizient des Invarstabes verschwindend klein ist, so ist damit die Möglichkeit der Messung der Wärmeausdehnung des Mauerwerks der Wand gegeben. Diese Änderungen der Abstände der Träger gehen, wie auch die Beobachtungen ergaben, nur sehr langsam vor sich, so daß die Genauigkeit der Dehnungsmessungen, die nur wenige Minuten dauern, dadurch in keiner Weise beeinflußt wird. Der gefundene Ausdehnungskoeffizient für Mauerwerk stimmt der Größenordnung nach mit den von anderer Seite ermittelten gut überein.

1) Ich verdanke denselben bzw. dessen leihweise Überlassung der bekannten Firma O. Riefler, Nesselwang-München, der ich auch an dieser Stelle für das Entgegenkommen meinen besten Dank aussprechen möchte.

Bekanntlich verändert sich durch die Wasserstoffaufnahme auch die *Dicke* eines Palladiumdrahtes; es gelang nicht, diese Veränderungen *während* der Beobachtungen direkt mit der nötigen Genauigkeit zu verfolgen und zu messen. Die Dicke wurde deshalb vor und nach der Beladung mit Wasserstoff mit einer Meßschraube (von den Hommelwerken [Mainz]) an je 50 mm auseinander liegenden Stellen in drei um 60° gegeneinander liegenden Richtungen (Radien) gemessen.

Um den *Torsionsmodul* zu bestimmen, wurde der Belastungsapparat *B* (Fig. 1) entfernt und dafür vermittelst des Doppelhakens *H* (Fig. 1c) der Trägheitsapparat *J* an die Stifte *A* (Fig. 1) gehängt; auch der Spiegelfühlhebel (SpF_1) und der Ring *R* wurden selbstverständlich entfernt.

Die Bestimmung geschah nach dem bekannten Coulombschen Verfahren der langsamen Schwingungen. Die Schwingungsdauer wurde aus je rund 100 Einzelschwingungen mit Hilfe einer Stoppuhr auf $^1/_{10}$ Sek. des ganzen Intervalls bestimmt und erfordert keine weitere Bemerkung. An den Schwingungen nahm auch das Säurerohr die Stromzuführungsdrähte usw. teil; da diese Teile doch immerhin etwas beweglich waren — das Säurerohr hatte am oberen Ende ein Kugellager als Führung —, so schreibe ich es diesem Umstande zu, daß die beobachteten Schwingungsdauern geringe Schwankungen aufwiesen (manchmal bis zu $3‰$), indem hierdurch kleine Änderungen des Gesamtträgheitsmoments hervorgerufen wurden.

Die Bestimmung der Größe der Beladung des Drahtes mit Wasserstoff geschah anfänglich durch die Messung des Widerstandes nach der von F. Fischer aufgestellten Formel

$$\frac{w'}{w_0} = a + b\,v$$

in der w' und w_0 die Widerstände des Palladiumdrahtes (beladen und unbeladen), a und b Konstante, v das absorbierte Wasserstoffvolumen in Einheiten des Drahtvolumens bedeutet. Merkwürdige Resultate bei einem zweiten untersuchten Palladiumdraht legten es mir nahe, auch die Wasserstoffabsorption selbst ebenfalls noch zu bestimmen. Es geschah dies in der Weise, daß derselbe Strom durch ein ebenso langes Stück von dem nämlichen Palladiumdraht, das mit einem gerade so großen Streckgewicht gespannt war, als Kathode in einem in Serie geschalteten Voltameter hindurchgeschickt wurde, der auch

noch durch ein zweites Voltameter hindurchging, in welchem der Palladiumdraht durch einen solchen aus Platin ersetzt war; letzteres Voltameter gab die Gesamtmenge des vom Strome gelieferten Wasserstoffs, und daraus ersteres die vom Palladium okkludierte Menge als Differenz der in beiden Voltametern abgeschiedenen Wasserstoffmengen.

Die *Widerstandsbestimmung* des Palladiumdrahtes geschah nach der Brückenmethode (Schaltung 1 : 1000), die ich wählte, weil sie genau genug, aber namentlich auch geschwind zu arbeiten gestattete, so daß der Polarisationsstrom nur auf ganz kurze Zeit (einige wenige Minuten) unterbrochen zu werden brauchte. Bei der Stromunterbrechung findet nämlich namentlich bei höheren Beladungszuständen des Palladiumdrahtes sofort ein Zurückgehen der hervorgerufenen Widerstandsänderung und wahrscheinlich wohl auch dementsprechend der anderen durch die Wasserrtoffaufnahme geänderten Konstanten statt. Die längere Zeit in Anspruch nehmenden Dehnungs- und Drillungsmessungen fanden deshalb immer, wie schon erwähnt, bei geschlossenem Strome statt.

Die Untersuchungen sind ausgeführt an fünf verschiedenen Drähten; weitere *wirklich absolut reine Palladiumdrähte* waren der Kriegsverhältnisse wegen nicht zu erhalten, so daß ich die Versuche leider wegen Mangels an passendem Material zurzeit nicht wiederholen konnte.

Einige allgemeine Bemerkungen zu den Versuchen mögen vorangehen. Alle benutzten Drähte waren sogenannt „chemisch rein"; aber physikalische Untersuchungen, nämlich die Feststellung des Temperaturkoeffizienten des Widerstandes und der Thermokraft gegen reines Platin zeigten, daß diese „chemische Reinheit" bei mehreren der Drähte keine vollkommene war. Leider bin ich erst im Verlaufe der Arbeit zu dieser Erkenntnis gelangt; im Beginn derselben glaubte ich in den angebotenen „chemisch reinen Palladiumdrähten" auch wirklich absolut reine zu besitzen. Ich glaube jedoch nicht, daß die Resultate sich für die *Elastizitätswerte* irgendwie merklich ändern dürften, zumal der absolute Wert dieser Konstanten ja von der vorhergehenden Behandlung (Härtung durch Ziehen, Anlassen wegen der Geradestreckung usw.) in viel höherem Maße abhängig sind als von den *Spuren* von Verunreinigungen des Materials.

Da ich alle Werte der beobachteten Widerstände auf die Zimmertemperatur (20° C) reduziert habe, so werden schon deshalb für alle Drähte die Widerstandskoeffizienten bestimmt, für einige auch die Thermokräfte gegen reines Platin. Folgende Tabelle gibt darüber und damit auch über die Reinheit des Materials Auskunft.

Nr. des Drahts	Durchmess. in mm	Temp.-Koeff. des Widerstandes des unbeladenen Drahtes (Sollwert 0,0038)	Thermokraft gegen reines Platin (Sollwert 0,56)
I	0,5	0,00205	—
II	0,5	0,00354	—
III	0,5	0,00303	0,75 Millivolt
IV	0,7	0,00157	0,78 „
V	0,5	0,00370	0,54 „

Der letzte Draht (V) entspricht wohl dem, als „reines Palladium" gelten zu können. Da auch die Versuchstechnik bei diesem für die Bestimmung der absorbierten Gasmengen, der Elastizitätsmoduln usw. am vollkommensten ausgebildet war, so dürften die Ergebnisse am Draht V das größte Zutrauen beanspruchen. Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes des mit Wasserstoff gesättigten Palladiums wurde zu 0,00208 gefunden; der von B. Beckmann hierfür (l. c. p. 499) gegebene Wert ist 0,0015, also von derselben Größenordnung. Die Änderung des Koeffizienten vom unbeladenen bis zum gesättigten Zustand interpolierte ich proportional der absorbierten Wasserstoffmenge. Da es sich bei den Reduktionen der Widerstände auf die Normaltemperatur von 20° C nur um kleine Temperaturunterschiede (im Maximum ± 4° C) handelte — die Temperatur des Zimmers wurde angenähert konstant auf 20° C gehalten —, so dürfte die Genauigkeit eine hinreichende sein.

Um eine ständige Deformation der Drähte, also eine Überschreitung der Elastizitätsgrenze durch das Streckgewicht, auszuschließen, sollte eine größere Beanspruchung als 2500 g/qmm nicht angewendet werden. Es gelang nun bei Draht I wohl, mit der *ständigen* Belastung unter diesem Betrage zu bleiben, beim Hinzufügen der Belastung für den Dehnungsversuch fand jedoch eine kleine Überschreitung entschieden statt, die an einem langsamen Wandern der Skalenteile durch das Fadenkreuz des Beobachtungsfernrohrs festzustellen war.

Bei Draht II war, weil die Versuche früherer Beobachter eine Abhängigkeit der aufgenommenen Wasserstoffmenge von der Spannung des Drahtes ergeben hatten, absichtlich eine Überschreitung der Elastizitätsgrenze hervorgerufen. Übrigens mag hier schon bemerkt sein, daß die Werte der elastischen Konstanten nicht stark durch solche Überschreitungen beeinflußt erscheinen, weder ihrem absoluten Werte nach, noch relativ bei ihrer Änderung vom unbeladenen zum mit Wasserstoff gesättigten Zustand. Dadurch, daß die Beobachtungen der Dehnung ständig nur bei der *Ent*lastung vorgenommen wurden, ließen sich Fälschungen der wirklichen Dehnungswerte durch jenes Wandern der Skalenteile gut vermeiden.

Es mögen jetzt die Beobachtungsergebnisse an den einzelnen Drähten folgen.

Draht I.

Material von der D. Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. Durchmesser rund 0,5 mm.

Unter Voraussetzung der allgemeinen Gültigkeit der von F. Fischer aufgestellten Beziehung

$$\frac{R'}{R} = a + bv^{1})$$

wo a und b Konstansen, R' und R die Widerstände in beladenem und unbeladenem Zustande sind, v das okkludierte Wasserstoffvolumen in Einheiten des Drahtvolumens ist, glaubte ich, von einer besonderen Bestimmung der absorbierten Wasserstoffmengen absehen zu können, da sie sich bei Kenntnis der Konstanten a und b aus dem beobachteten Verhältnis von R'/R berechnen lassen. Die Beobachtung wurde auch nur bis zu dem Verhältnis

$$\frac{R'}{R} = 1{,}646$$

fortgesetzt, da nach F. Fischer bei diesem Werte die Sättigung des Palladiums mit Wasserstoff eingetreten sein sollte.

Da es sich bei der Untersuchung dieses Drahtes mehr um orientierende Vorversuche handelte, so sind verschiedene Maßnahmen probeweise vorgenommen, die natürlich die Einheitlichkeit und Güte der Resultate beeinflußt haben; so

1) l. c.

Tabelle 1.

Palladiumdraht I.

Datum der Beobacht. 1915	Dauer des Stromes in Stdn.	Widerst. des Pd-Drahtes red. auf 20°	Verhältnis der Widerstände	Länge in mm	Halbmesser in mm	Querschnitt in 9 mm	Stromstärke in Milliamp.	Elastizitätsmodul	Torsionsmodul	Bemerkungen
31. Juli bis 3. August	—	0,6336	—	949,9	0,2503	0,1968	—	13543	4920	
4. August	15,5	0,6541	1,030	950,6	0,2504	0,1970	ca.1	13394	4962	
4. „	23,0	0,6594	1,040	950,9	0,2504	0,1970	1	13306	4854	
5. „	39	0,6738	1,060	953,5	0,2506	0,1973	1	13379	4843	
5. „	47	0,6822	1,075	954,4	0,2509	0,1978	1	13320	4853	
6. „	63	0,6886	1,087	956,0	0,2510	0,1979	1,46	13291	4712	
6. „	69	0,6954	1,096	956,6	0,2510	0,1979	„	13150	4607,5	
7. „	—	0,6797	1,072	955,3	0,2509	0,1978	0	13300	4781	Strom 16 Stunden unterbrochen.
7. „	7	0,6868	1,090	955,8	0,2510	0,1979	1,44	13140	4708	
8. „	28	0,7024	1,110	957,4	0,2512	0,1982	„	13165	4749,5	
9. „	47	0,7203	1,140	959,3	0,2514	0,1986	1,42	13198	4631	
9. „	55	0,7269	1,146	959,7	0,2514	0,1986	1,44	12870	4540	
10. „	71	0,7358	1,160	961,5	0,2516	0,1988	1,67	12852	4542	
10. „	79	0,7415	1,170	962,2	0,2517	0,1990	„	12848	4569	
11. „	95	0,7554	1,192	964,5	0,2520	0,1995	1,92	12847	4620	
11. „	103	0,7621	1,202	965,3	0,2521	0,1997	1,96	12797	4601	
12. „	119	0,7755	1,224	967,3	0,2523	0,2000	2,00	12724	4619	
12. „	127	0,7851	1,238	968,2	0,2524	0,2002	2,10	12715	4539	
13. „	143	0,7988	1,260	970,9	0,25275	0,20075	2,31	12572	4511	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Datum der Beobacht. 1915	Dauer des Stromes in Stdn.	Widerst. des Pd-Drahtes red. auf 20°	Verhältnis der Widerstände	Länge in mm	Halbmesser in mm	Querschnitt in 9 mm	Stromstärke in Milliamp.	Elastizitätsmodul	Torsionsmodul	Bemerkungen
13. August	—	0,7923	1,250	970,1	0,2527	0,2006	2,50	12530	—	Strom 7 Stunden unterbrochen
14. „	16	0,8116	1,285	972,2	0,2529	0,2009	2,10	12519	4469	
15. „	40	0,8371	1,322	975,1	0,2533	0,2016	2,10	12494	4473	
16. „	64	0,8567	1,352	978,2	0,2536	0,2020	2,14	12465	4440	
17. „	88	0,8779	1,357	980,8	0,2539	0,2026	2,12	12397	4445	Sprung im Torsionsmodul
18. „	112	0,9028	1,425	983,7	0,2543	0,2032	2,2	12525	4141	
19. „	136	0,9288	1,450	986,9	0,2546	0,2036	2,4	12522	4162	
20. „	160	0,9500	1,498	989,3	0,2550	0,2044	2,0	12382	4112	
21. „	184	0,9781	1,542	992,4	0,2553	0,2048	2,1	12315	4099	
22. „	208	0,9970	1,573	994,7	0,2556	0,2053	2,1	12207,5	4037	
23. „	232	1,0094	1,592	997,3	0,2559	0,2058	2,1	12213	4087	
24. „	256	1,0189	1,600	997,9	0,2560	0,2059	2,1	12192,5	4044	
25. „	280	1,0250	1,618	998,3	0,2560	0,2059	2,2	12148,5	4098	
26. „	304	1,0281	1,623	999,1	0,2561	0,2061	2,2	12142	4075	
27. „	328	1,0317	1,630	999,4	0,2561	0,2061	2,2	12162	4110	
28. „	352	1,0340	1,633	999,4	0,2561	0,2061	2,2	12146	4137	
29. „	376	1,0354	1,637	999,6	0,2561	0,2061	2,14	12075,5	4128	
30. „	400	1,0385	1,642	1000,0	0,2562	0,2063	2,2	12121,5	4106	
31. „	424	1,0397	1,643	1000,5	0,25625	0,2064	2,2	12088,5	4118	
1. Sept.	448	1,0409	1,646	1000,6	0,2563	0,2064	2,2	12103	4109	
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	

wurde z. B. zweimal der Stromdurchgang und damit die Wasserstoffokklusion unterbrochen; hierbei ging sofort das Verhältnis der Widerstände R'/R in seinem Werte zurück; ebenso nahmen die Werte des Elastizitätsmoduls und des Torsionsmoduls, die bei der Wasserstoffbeladung regelmäßig abgenommen hatten, wieder zu, offenbar wohl, weil der Palladiumdraht bei der Stromunterbrechung freiwillig einen Teil des absorbierten Wasserstoffs wieder abgab. Ferner wurde folgendes bemerkt: Nach rund 300 Stunden Beladung mit Wasserstoff (Stromstärke rund 2 Milliampere), einem Verhältnis der Widerstände von

$$\frac{R'}{R} = 1{,}357$$

trat von einem Tag zum anderen, zwischen zwei Beobachtungen, ein Sprung im Torsionsmodul auf, von 4445 auf 4141; auch das Verhältnis der Widerstände R'/R hatte sich stärker wie sonst geändert, und auch der gewöhnliche Elastizitätsmodul zeigt eine allerdings rückläufige geringe Änderung. Bei diesem Drahte war jedenfalls während der Dehnungsversuche die Elastizitätsgrenze etwas überschritten und auch die ständige Belastung (das Streckgewichts) war doch so groß, daß eine ständige Verlängerung, wenn auch sehr langsam und erst in längeren Zeiträumen wahrnehmbar, aber doch sicher vorhanden war. Wenn nämlich das Belastungsgewicht (zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls) angriff, so fand ein sichtbares Wandern der Skalenteile durch das Fadenkreuz statt, und zwar zeigte es sich, daß namentlich die ersten Stadien der Wasserstoffbeladung den Draht merklich weicher gemacht hatten, also die Elastizitätsgrenze heruntersetzten; bei größerem Gehalt nahm die Stärke der Erscheinung wieder ab.

Vom unbeladenen Zustande bis zu dem durch das Verhältnis

$$\frac{R'}{R} = 1{,}65$$

gekennzeichneten, also nach F. Fischer gesättigtem Zustand, verlängerte sich der Draht um 5 Proz., der Querschnitt nahm zu um 7 Proz., der Elastizitätsmodul nahm ab um 10,5 Proz., der Torsionsmodul im ganzen um 16,5 Proz., wobei aber der plötzliche Sprung von 7 Proz. eingerechnet ist. Das Verhältnis der Widerstände R'/R stieg, wie schon erwähnt, auf das 1,65fache, wobei ich jedoch nochmals bemerke, daß nach

Erreichung dieses Wertes der Versuch abgebrochen worden ist. (Graphische Darstellung Fig. 8.)

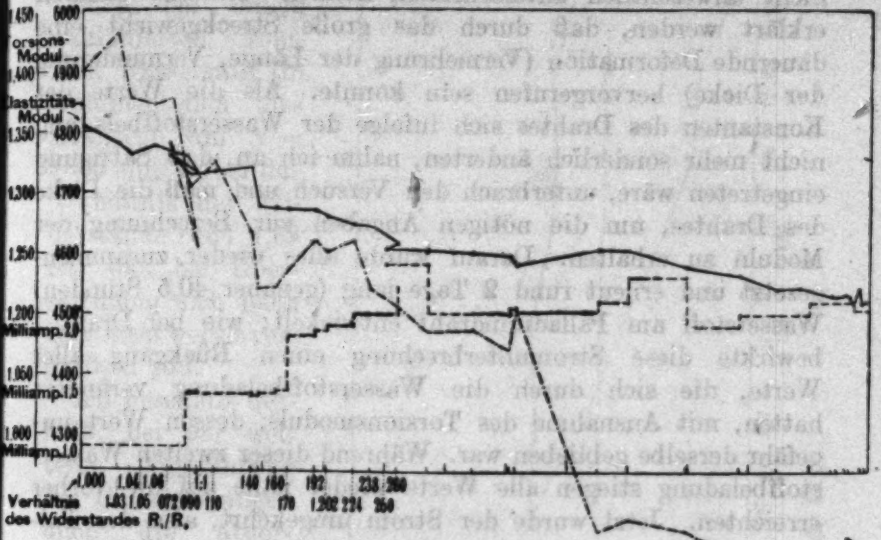


Fig. 8. (Draht I.)

Draht II.

Material bezogen von der Firma F. W. Kahlbaum in Berlin-Adlershof. Durchmesser rund 0,5 mm.

Auch den Versuchen an diesem Drahte möchte ich noch keinen definitiven Charakter zuerkennen. Da nämlich nach neueren Untersuchungen[1]) die Änderungen, welche durch die Wasserstoffbeladung die Naturkonstanten erfahren, von der Spannung des Drahtes abhängig sind, so suchte ich mich auch darüber zunächst zu orientieren und nahm das Streckgewicht möglichst groß (rund 5000 g/qmm[2]). Tatsächlich stieg für die Sättigung das Verhältnis der Widerstände auf rund 2,1. Die Abnahme des Elastizitätsmoduls war ein wenig größer als bei den anderen von mir untersuchten Drähten, nämlich 12,5 Proz., die des Torsionsmoduls betrug 18 Proz., die Verlängerung rund 8 Proz., die Querschnittzunahme jedoch

1) Vgl. z. B. E. Wolf, l. c.; B. Beckmann, l. c.

nur rund 3 Proz. Diese letzten beiden Zahlen, die sich von den an den übrigen Drähten beobachteten Veränderungen nicht unwesentlich unterscheiden, können vielleicht dadurch erklärt werden, daß durch das große Streckgewicht eine dauernde Deformation (Vermehrung der Länge, Verminderung der Dicke) hervorgerufen sein konnte. Als die Werte der Konstanten des Drahtes sich infolge der Wasserstoffbeladung nicht mehr sonderlich änderten, nahm ich an, daß Sättigung eingetreten wäre, unterbrach den Versuch und maß die Dicke des Drahtes, um die nötigen Angaben zur Berechnung der Moduln zu erhalten. Darauf wurde alles wieder zusammengesetzt und erneut rund 2 Tage lang (genauer 40,5 Stunden) Wasserstoff am Palladiumdraht entwickelt; wie bei Draht I bewirkte diese Stromunterbrechung einen Rückgang aller Werte, die sich durch die Wasserstoffbeladung verändert hatten, mit Ausnahme des Torsionsmoduls, dessen Wert ungefähr derselbe geblieben war. Während dieser zweiten Wasserstoffbeladung stiegen alle Werte wieder nahe auf die vorher erreichten. Jetzt wurde der Strom umgekehrt, also der Palladiumdraht zur Anode gemacht, so daß der ganze Vorgang durch die nun auftretende Sauerstoffentwicklung wieder rückgängig gemacht wurde. Leider wurde aber durch den Sauerstoff auch die Lötung, durch die der Palladiumdraht mit den Drähten Pt_1 und Pt_2 verbunden war[1]), angegriffen und aufgelöst, so daß nach ungefähr 14 Tagen, also noch vor der Erreichung des unpolarisierten Anfangszustandes, der Draht abriß und damit die Untersuchung abgebrochen wurde. Bis dahin hatte der Elastizitätsmodul wieder um 9 Proz., der Torsionsmodul um 10 Proz. zugenommen; die Zusammenziehung des Drahtes betrug rund 8 Proz., der Querschnitt war sogar unter den Anfangswert gesunken. Graphische Darstellung Fig. 4. Daß die bei der Wasserstoffaufnahme aufgetretene größere Verlängerung nur auf die Hälfte zurückgegangen ist, erklärt sich, wie schon bemerkt, ungezwungen dadurch, daß das große Streckgewicht, das bei diesem Drahte angewendet worden ist, überhaupt, unabhängig von der Wasserstoffaufnahme, eine Verlängerung des Drahtes hervorgerufen hat.

Nicht in Übereinstimmung sind diese Resultate mit denen

1) In Platindrähte Pt_1 und Pt_2 waren axiale Löcher gebohrt, in welche der Palladiumdraht mit Silber) eingelötet war.

von F. Fischer[1]); nach seinen Feststellungen tritt die Sättigung bei einem okkludierten Volumen Wasserstoff (in Volumenteilen des Drahtes) von $v = 1000$ ein, wobei das Verhältnis der Widerstände rund 1,69 ist, das bei Übersättigung sich nach ihm *nicht* weiter vergrößern soll.

Ich beschloß deshalb, bei der weiteren Fortführung der Untersuchungen auch die absorbierten Wasserstoffmengen ebenfalls noch direkt zu bestimmen und machte bei dem nächsten untersuchten

Draht III,
Material bezogen von der Firma Kahlbaum in Berlin-Adlershof,
Durchmesser rund 0,5 mm,

damit den Anfang.

Diese Messungen geschahen in der Weise, daß von dem

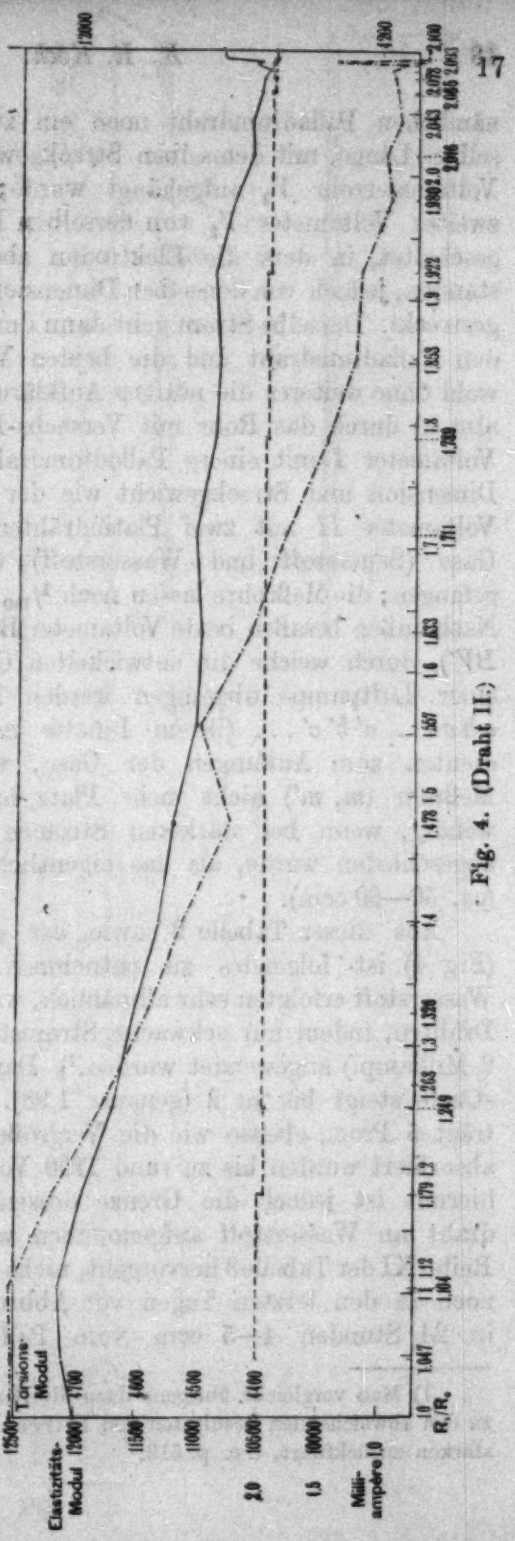


Fig. 4. (Draht II.)

1) F. Fischer, Ann. d. Phys. 20. p. 503. 1906.

nämlichen Palladiumdraht noch ein zweites Stück von derselben Länge, mit demselben Streckgewicht belastet, in einem Voltameterrohr V_1 aufgehängt wurde; ferner war noch ein zweites Voltameter V_2 von derselben Form und Größe eingeschaltet, in dem die Elektroden aber aus Platindraht bestanden, jedoch von denselben Dimensionen und gerade so stark gestreckt. Derselbe Strom geht dann durch den zu untersuchenden Palladiumdraht und die beiden Voltameter; Fig. 5 gibt wohl ohne weiteres die nötigen Aufklärungen. Der Strom geht also a) durch das Rohr mit Versuchs-Palladiumdraht; b) das Voltameter *I* mit einem Palladiumdraht derselben Herkunft, Dimension und Streckgewicht wie der Versuchsdraht; c) das Voltameter *II* mit zwei Platindrähten als Elektroden. Die Gase (Sauerstoff und Wasserstoff) werden gesondert aufgefangen; die Meßrohre lassen noch $^1/_{100}$ ccm bequem schätzen. Nach außen besaßen beide Voltameter Barometerverschluß (*BV*, *BV'*), durch welche die entwickelten Gasmengen beliebig mit einer Luftpumpe abgesogen werden konnten. Die Kugeln *a b c* ... *a' b' c'* ... (ihrem Inhalte nach sorgfältig geeicht) dienten zum Auffangen der Gase, welche im eigentlichen Meßrohr (*m*, *m'*) nicht mehr Platz hatten. Dies war notwendig, wenn bei stärkeren Strömen in 24 Stunden mehr abgeschieden wurde, als das eigentliche Meßrohr *m m'* faßte (ca. 50—60 ccm).

Aus dieser Tabelle 2 sowie der graphischen Darstellung (Fig 4) ist folgendes zu entnehmen. Die Beladungen mit Wasserstoff erfolgten sehr allmählich, wie auch bei den früheren Drähten, indem nur schwache Stromstärken (nicht größer als 2 Milliamp.) angewendet wurden.[1]) Das Verhältnis der Widerstände steigt bis zu 2 (genauer 1,98). Die Verlängerung beträgt 5 Proz., ebenso wie die Vergrößerung des Querschnitts; absorbiert wurden bis zu rund 1100 Volumenteile des Drahtes; hiermit ist jedoch die Grenze dessen, was vom Palladiumdraht an Wasserstoff aufgenommen werden konnte, wie aus Reihe XI der Tabelle 3 hervorgeht, nicht erreicht, denn es wurden noch in den letzten Tagen vor Abbruch der Beobachtungen in 24 Stunden 4—5 ccm vom Palladiumdraht absorbiert;

1) Man vergleiche übrigens dazu die Bemerkungen von F. Fischer zu den abweichenden Resultaten von Elfresh, die er auf zu hohe Stromstärken zurückführt, l. c. p. 519.

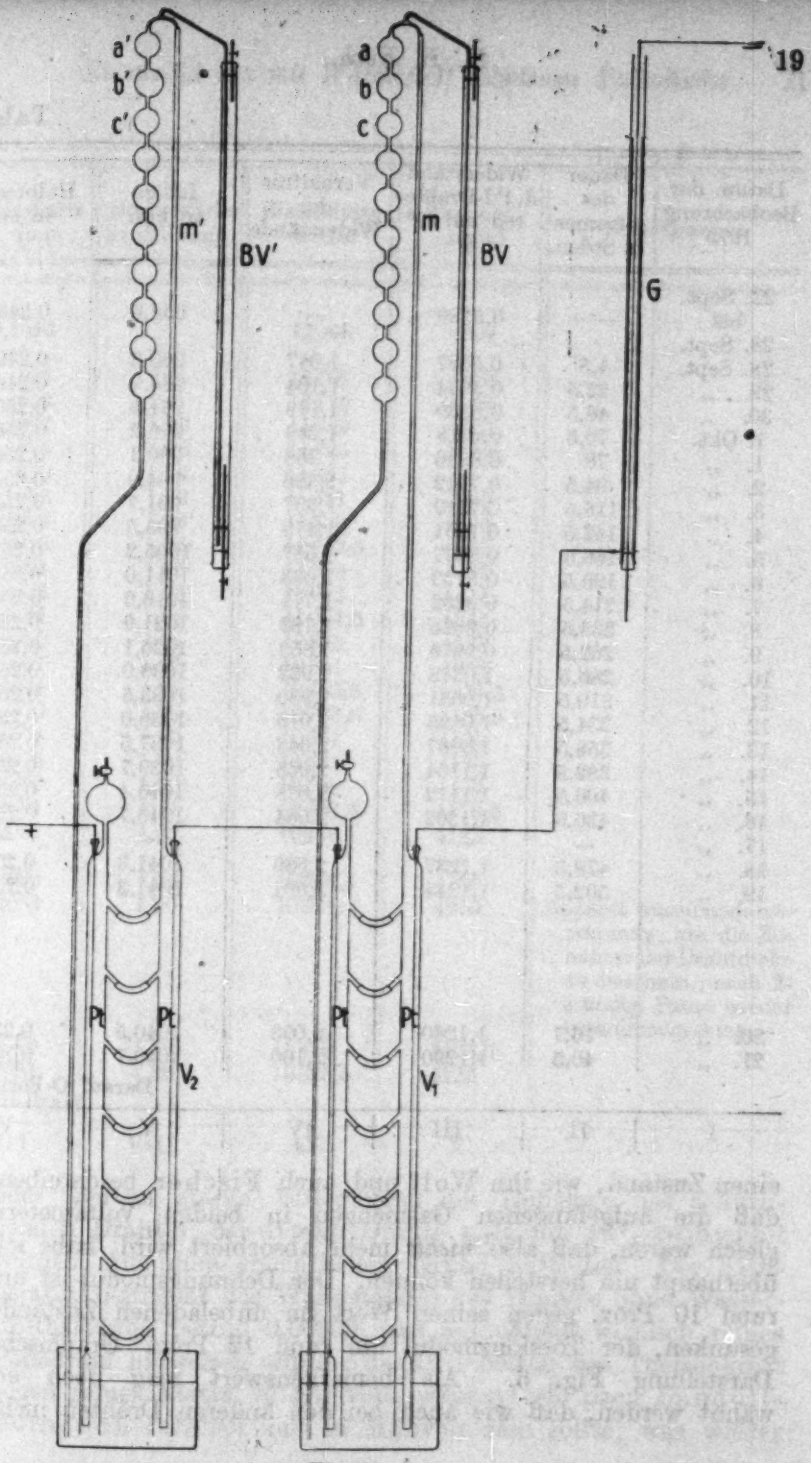


Fig. 5.

Tab

Datum der Beobachtung 1915	Dauer des Stromes in Stden.	Widerstand d. Pd-Drahtes red. auf 20° ϑ	Verhältnis der Widerstände	Länge in mm	Halbmes in m
22. Sept. bis 28. Sept.	—	0,5380	—	959,6	0,2489
28. Sept.	4,5	0,5627	1,047	960,3	0,2490
29. „	22,5	0,5944	1,104	964,9	0,2494
30. „	46,5	0,6339	1,179	971,5	0,2502
1. Okt.	70,5	0,6718	1,249	978,2	0,2508
1. „	78	0,6826	1,268	980,1	0,2510
2. „	94,5	0,7122	1,326	984,9	0,2514
3. „	118,5	0,7519	1,397	991,7	0,2523
4. „	142,5	0,7951	1,478	998,5	0,2530
5. „	166,5	0,8377	1,557	1005,2	0,2537
6. „	190,5	0,8793	1,633	1011,0	0,2542
7. „	214,5	0,9202	1,711	1016,6	0,2549
8. „	238,5	0,9625	1,789	1021,9	0,2555
9. „	262,5	0,9976	1,853	1026,1	0,2560
10. „	286,5	1,0318	1,922	1030,0	0,2564
11. „	310,5	1,0651	1,980	1033,5	0,2568
12. „	334,5	1,0825	2,016	1036,0	0,2570
13. „	358,5	1,0967	2,043	1037,5	0,2572
14. „	382,5	1,1104	2,065	1039,7	0,2574
15. „	406,5	1,1172	2,078	1040,4	0,2575
16. „	430,5	1,1202	2,084	1040,7	0,2575
17. „	—	—	—	—	—
18. „	478,5	1,1237	2,089	1041,3	0,2576
19. „	502,5	1,1244	2,091	1041,3	0,2576
20. „	16,7	1,1260	2,093	1040,5	0,2575
21. „	40,5	1,1290	2,100	1040,7	0,2575
					Darauf O-Polari
I	II	III	IV	V	VI

einen Zustand, wie ihn Wolf und auch Fischer beschreiben, daß die aufgefangenen Gasmengen in beiden Voltametern gleich waren, daß also *nichts* mehr absorbiert wird, habe ich überhaupt nie herstellen können. Der Dehnungsmodul ist um rund 10 Proz. gegen seinen Wert im unbeladenen Zustande gesunken, der Torsionsmodul um rund 12 Proz. Graphische Darstellung Fig. 6. Als bemerkenswert mag noch erwähnt werden, daß wie auch bei den anderen Drähten mehr

uerschnitt in qmm	Stromstärke in Milliamp.	Elastizitäts-modul	Torsions-modul	Bemerkungen
0,1946	—	12008	4807	
0,1947	2,0	12107	4806	
0,1953	2,0	12139	4809	
0,1967	1,95	11949	4739	
0,1974	1,96	11693	4669	
0,1979	1,96	11657	—	
0,1988	1,96	11521	4583	
0,1998	1,96	11339	4530	
0,2010	1,96	11212,5	4449	
0,2021	1,96	11028	4498	
0,2032	1,96	10982	4414	
0,2041	1,96	11034,5	4358	
0,2050	1,94	10875	4288	
0,2057	1,95	10841	4242	
0,2064	1,92	10883,5	4234,5	
0,2070	1,92	10723,5	4185,5	
0,2074	1,92	10571	4193	
0,2076	1,92	10585	4169	
0,2080	1,90	10509	4174	
0,2081	1,91	10488,5	4179,5	
0,2081	1,92	10446	4183	
—	—	—	—	
0,2083	1,92	10558,5	4160	
0,2083	1,90	10514	4276	Apparat auseinandergenommen, um die Zunahme der Drahtdicke zu bestimm.; nach 2-stündig. Pause wieder zusammengesetzt.
0,2082	1,89	10819	4125,5	
0,2081	1,86	10825,5	4122	

n Pd-Draht.

VII	VIII	IX	X	

oder weniger starke Verlegungen der Ruhelage des schwingenden Drahtes, bei diesem Drahte z. B. um 12°, beobachtet wurden, die ohne ersichtlichen Grund auftreten. Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes des Drahtes ohne Wasserstoffbeladung betrug 0,00303, was auf *absolut* wirklich reines Palladium hinweisen würde; dagegen betrug die Thermokraft gegen reines Platin 75 Millivolt, während sie nach Landolt-Börnstein-Tabellen nur 56 Millivolt sein sollte, was wieder

gegen die absolute Reinheit sprechen würde. Die Belastung war so abgeglichen, daß die Elastizitätsgrenze nicht überschritten wurde; allerdings fanden die Beobachtungen nahe dieser Grenze statt, das lag in der Natur und den Abmessungen des Apparates; deshalb wurde die Mehrbelastung für die Dehnungsmessung so klein wie möglich bemessen (sie betrug nur 100 g). Dies war nur dadurch möglich, daß die Spiegelfühlhebel eine so große Empfindlichkeit besaßen, daß mit einer Gesamtdehnung

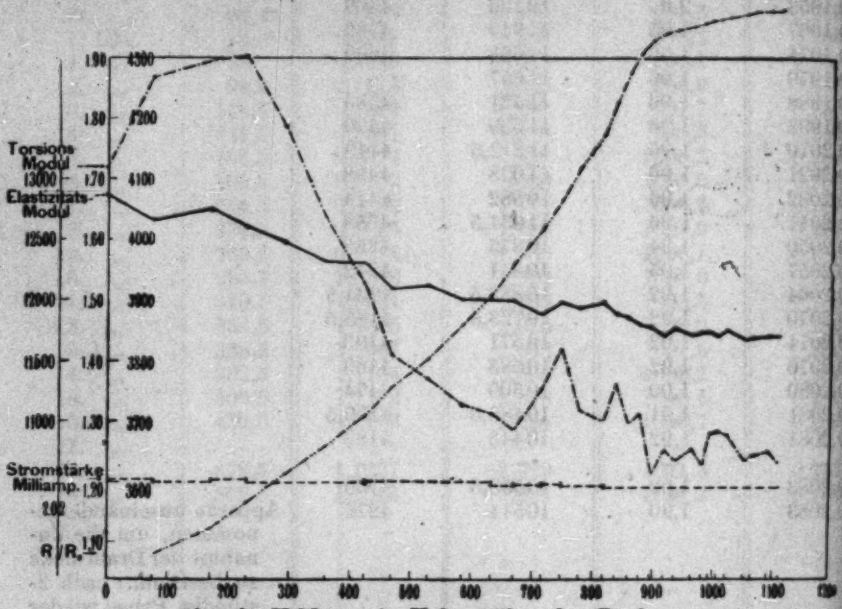


Fig. 6. (Draht III.)

von $^1/_2$ Zehntel Millimeter, die auf $^1/_2$ Proz. noch genau bestimmbar war, ausgekommen werden konnte.

Draht IV.

Material von der Firma W. C. Heraeus in Hanau. Durchmesser 0,7 mm.

Diese Abweichungen in dem Verhalten der von mir untersuchten Drähte gegen die Ergebnisse der Beobachtungen früherer Forscher konnten darin ihren Grund haben, daß die Querdimensionen meiner Drähte größer waren als die von ihnen benutzten. Der Durchmesser der Drähte früherer

Forscher lag zwischen 0,1 und 0,5 mm, letztere Dicke sogar wohl nur mehr ausnahmsweise benutzt. Es wurde deshalb als

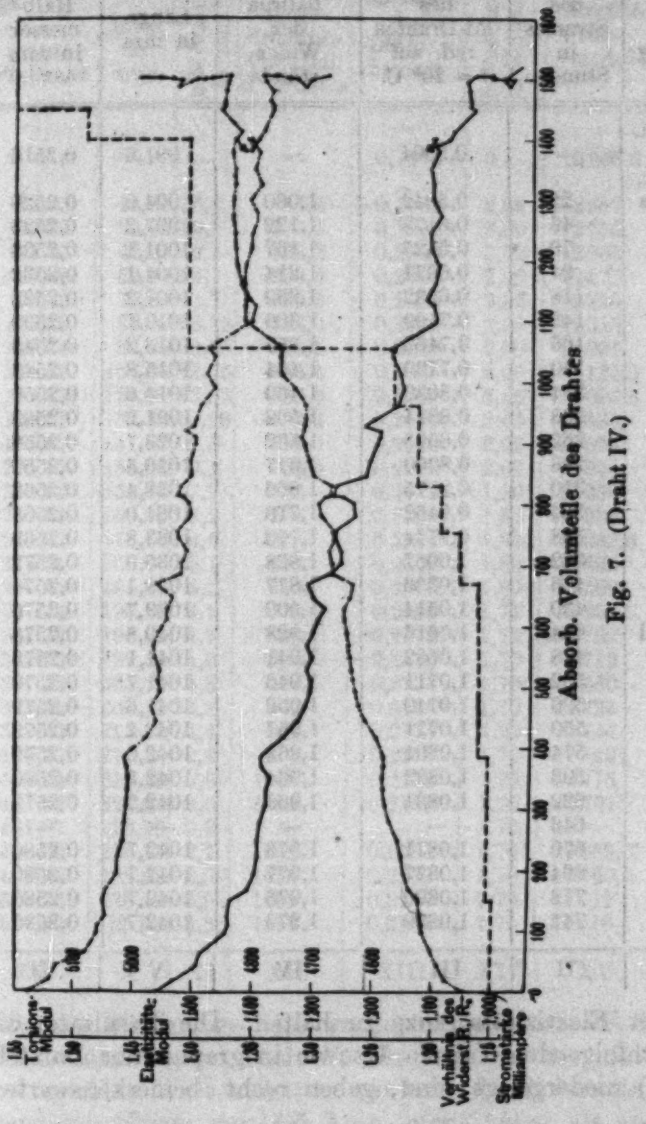


Fig. 7. (Draht IV.)

Draht IV ein dickerer (Durchmesser 0,7 mm) untersucht, zumal damit bei den gegebenen Abmessungen des Apparates die Sicherheit gegeben war, die Dehnungen bedeutend unter-

Tabel

Datum der Beobachtung 1916	Dauer des Stromes in Stunden	Widerstand des Pd-Drahtes red. auf $t = 20°$ C.	Verhältnis der Widerstände	Länge in mm	Halbmesser in mm	Querschnitt in qmm
27. Jan. bis 7. Febr.	—	0,5504	—	991,6	0,2516	0,1989
14. März	22	0,5942	1,080	994,9	0,2520	0,1994
15. „	46	0,6178	1,122	997,3	0,2523	0,2001
16. „	70	0,6425	1,167	1001,1	0,2528	0,2008
17. „	94	0,6677	1,214	1004,1	0,2532	0,2014
18. „	118	0,6932	1,259	1007,2	0,2535	0,2020
19. „	142	0,7199	1,309	1010,1	0,2539	0,2026
20. „	166	0,7463	1,357	1013,2	0,2543	0,2032
21. „	190	0,7739	1,404	1015,8	0,2545	0,2038
22. „	214	0,8039	1,460	1018,6	0,2550	0,2043
23. „	238	0,8314	1,508	1021,2	0,2553	0,2048
24. „	262	0,8593	1,562	1023,7	0,2556	0,2053
25. „	286	0,8900	1,617	1026,5	0,2559	0,2059
26. „	310	0,9175	1,666	1028,4	0,2562	0,2063
27. „	334	0,9462	1,718	1031,0	0,2565	0,2068
28. „	358	0,9774	1,773	1033,8	0,2569	0,2074
29. „	382	1,0062	1,828	1035,9	0,2572	0,2078
30. „	406	1,0336	1,877	1038,1	0,2574	0,2082
31. „	430	1,0514	1,909	1039,7	0,2576	0,2085
1. April	454	1,0616	1,928	1040,8	0,2578	0,2088
2. „	478	1,0682	1,941	1041,1	0,2578	0,2088
3. „	502	1,0711	1,946	1041,7	0,2579	0,2089
4. „	526	1,0749	1,952	1041,6	0,2579	0,2089
5. „	550	1,0771	1,957	1042,2	0,2579	0,2090
6. „	574	1,0801	1,962	1042,0	0,2579	0,2089
7. „	598	1,0823	1,964	1042,3	0,2580	0,2091
8. „	622	1,0831	1,968	1042,2	0,2579	0,2090
9. „	646	—	—	—	—	—
10. „	670	1,0871	1,973	1042,7	0,2580	0,2091
11. „	694	1,0877	1,977	1042,7	0,2580	0,2091
12. „	718	1,0890	1,978	1042,7	0,2580	0,2091
13. „	742	1,0899	1,979	1042,7	0,2580	0,2091
I	II	III	IV	V	VI	VII

halb der Elastizitätsgrenze zu halten. Die Resultate, die in der nachfolgenden Tabelle 4 sowie in graphischer Darstellung (Fig. 7) niedergelegt sind, geben recht bemerkenswerte Resultate.

Trotzdem ein Strom, beginnend mit der Stärke von 1,5 Milliamp., der nach und nach auf das Tausendfache verstärkt wurde (zuletzt also 1,5 Amp. betrug), 86 Tage un-

Abgeschiedene H_2-Menge		Abs. Wasserstoffmenge			Volumen des Drahtes in ccm	Stromstärke in Milliamp.	Elastizitäts-modul	Torsions-modul
am Pd-Draht	am Pt-Draht	total in ccm	in 24 Stdn. in ccm	ausgedrückt in Vol.-Teil. d. Drahtes				
—	—	—	—	—	0,1972	0	12866,5	4112
0	14,83	14,83	16,2	74,8	0,1982	2,02	12657	4269
0,178	34,10	33,92	19,1	170,2	0,1992	2,00	12755	4296
5,82	51,83	46,01	12,1	229,2	0,2005	2,02	12606	4305
9,95	69,06	59,11	13,1	293,3	0,2016	2,00	12477	4186
13,58	86,39	72,81	13,7	359,3	0,2025	2,02	12320	4035
17,23	103,19	85,96	13,15	422,0	0,2036	2,00	12310	3928
21,25	117,14	95,89	9,9	468,5	0,2048	2,00	12091	3811
25,85	134,49	108,64	12,75	528,4	0,2056	2,00	12124,5	3772
30,50	152,47	121,97	13,33	585,5	0,2081	2,05	12095,5	3729
36,95	169,31	132,36	10,39	632,5	0,2092	2,03	12030	3715
45,00	186,87	141,87	9,5	670,0	0,2102	2,02	11995	3687
53,06	204,07	151,01	9,1	716,0	0,2112	2,02	11881	3756
61,11	219,82	158,71	7,7	748	0,2120	1,80	11986	3822
69,74	236,64	166,90	8,2	778	0,2132	1,88	11936	3720
78,90	254,38	175,48	8,6	818	0,2144	1,92	11982,5	3702
91,64	272,24	180,60	5,1	838	0,2152	1,80	11892	3764
104,94	290,85	185,91	5,3	859	0,2161	1,80	11869	3698
117,06	307,24	190,18	4,3	877,5	0,2168	1,71	11802,5	3715
129,69	324,52	194,83	4,7	896	0,2173	1,70	11782	3615,5
142,74	342,22	199,48	4,6	918	0,2174	1,70	11713	3655
153,49	357,24	203,75	4,3	936	0,2176	1,70	11780	3638
166,14	375,31	209,17	5,4	962	0,2176	1,70	11724	365,6
179,03	392,59	213,56	4,4	981	0,2178	1,70	11744	3631
194,37	410,73	216,36	2,8	993	0,2176	1,70	11749	3683
208,94	428,29	219,35	3,0	1007	0,2178	1,70	11715	3686
221,90	444,82	222,92	3,6	1022	0,2178	1,70	11761	3680
234,37	461,07	226,70	3,8	—	—	1,70	—	—
248,70	478,05	229,35	2,7	1052	0,2180	1,70	11689,5	3637
262,64	495,86	232,22	2,9	1065	0,2180	1,70	11700,5	3646
276,66	514,76	238,10	5,9	1092	0,2180	1,70	11711	3653
289.36	531,99	242,63	4,5	1112	0,2180	1,70	11716	3630
VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI

unterbrochen hindurchgeleitet wurde, erreichte das Verhältnis der Widerstände jenen nach F. Fischer bei der Sättigung 1,69 betragenden Wert nicht; er war auch durch den stärksten angewendeten Strom von 1,5 Amp. nicht höher als auf 1,59 zu bringen, bleibt also rund 7 Proz. unter dem als normal angenommenen Wert. Da es nicht möglich war, mehr Wasserstoff hinein zu pressen, so würde der Zustand des Drahtes

Tabelle

Datum der Beobachtung	Dauer des Stromes in Tagen	Widerstand des Pd-Drahtes red. auf 20°	Verhältn. der Widerstände	des Drahtes		
				Länge	Halbmesser	Querschnitt
Anfang bis Mitte Mai	—	0,5774	—	983,45	0,35001	0,38487
17. Mai	1	0,6028	1,045	984,3	0,3502	0,3853
18. „	2	0,6203	1,076	984,7	0,3503	0,3855
19. „	3	0,6298	1,090	985,4	0,3504	0,3858
20. „	4	—	—	—	—	—
21. „	5	0,6447	1,116	985,9	0,3505	0,3860
22. „	6	0,6463	1,118	986,0	0,3505	0,3860
23. „	7	0,6481	1,121	986,1	0,3505	0,3860
24. „	8	0,6492	1,123	986,5	0,3506	0,3862
25. „	9	0,6587	1,139	986,6	0,3506	0,3862
26. „	10	0,6637	1,148	986,7	0,3506	0,3862
27. „	11	0,6658	1,152	986,8	0,3507	0,3864
28. „	12	0,6696	1,158	986,9	0,3507	0,3864
29. „	13	0,6720	1,163	986,9	0,3507	0,3864
30. „	14	0,6750	1,170	987,0	0,3507	0,3864
31. „	15	0,6772	1,173	987,1	0,3507	0,3864
1. Juni	16	0,6782	1,175	987,1	0,3507	0,3864
2. „	17	0,6768	1,172	981,1	0,3507	0,3864
3. „	18	0,6779	1,173	987,1	0,3507	0,3864
4. „	19	0,6908	1,196	987,5	0,3508	0,3866
5. „	20	0,7009	1,214	987,8	0,3508	0,3866
6. „	21	0,7068	1,225	988,0	0,3509	0,3868
7. „	22	0,7103	1,230	988,4	0,3509	0,3868
8. „	23	0,7124	1,235	988,5	0,3509	0,3868
9. „	24	0,7133	1,237	988,5	0,3509	0,3858
10. „	25	0,7147	1,240	988,6	0,3509	0,3868
11. „	26	0,7163	1,242	988,7	0,3509	0,3868
12. „	27	0,7178	1,245	988,8	0,3510	0,3870
13. „	28	0,7199	1,249	988,9	0,3510	0,3870
14. „	29	0,7219	1,249	989,0	0,3511	0,3873
15. „	30	0,7158	1,240	989,0	0,3511	0,3873
16. „	31	0,7127	1,235	988,5	0,3509	0,3868
17. „	32	0,7342	1,270	989,6	0,3511	0,3873
18. „	33	0,7340	1,270	989,6	0,3511	0,3873
19. „	34	0,7359	1,275	989,6	0,3511	0,3873
20. „	35	0,7315	1,266	989,5	0,3511	0,3873
21. „	36	0,7322	1,267	989,5	0,3511	0,3873
22. „	37	0,7445	1,289	990,0	0,3512	0,3875
23. „	38	0,7465	1,293	990,0	0,3512	0,3875
24. „	39	0,7397	1,282	989,7	0,3511	0,3873
25. „	40	0,7367	1,276	989,7	0,3511	0,3873
26. „	41	0,7339	1,272	989,4	0,3511	0,3873
27. „	42	0,7508	1,302	990,5	0,3513	0,3877
28. „	43	0,7564	1,310	990,7	0,3513	0,3877
29. „	44	0,7609	1,317	990,8	0,3514	0,3879
30. „	45	0,7636	1,323	990,8	0,3514	0,3879
1. Juli	46	0,7623	1,320	990,8	0,3514	0,3879

4.

Abgeschiedene H_2-Menge		Absorbierte Menge			Volumen des Draht. in ccm	Stromstärke in Milliamp.	Elastizitätsmodul	Torsionsmodul	μ
am Pd-Draht in ccm	am Pt-Draht in ccm	total	am Pd-Draht occl. in 24 Std.	in Vol.-Teilen des Draht.					
—	—	—	—	—	0,3785	—	14308	5177,7	0,38
0	6,98	6,98	6,98	18,4	0,3788	1,5	14152	5140	
1,80	17,97	16,17	9,19	42,7	0,3790		13967	5128	
5 87	36,22	24,35	8,18	64,0	0,3800		13925	5079	
'11,	41,95	30,02$_5$	5,67	78,8	—		—	—	
17'87	54,55	36,68	6,66	96,5	0,3802		13726	5058	
23,50	65,28	41,78	5,10	109,6	0,3805		13692	5057	
29,20	76,88	47,68	5,90	125,3	0,3806		13702	5045	
35,03	89,39	54,36	6,68	150,5	0,3810		13682	5048	0,355
42,67	106,83	64,16	9,80	168,6	0,3810	2,0	13533	5043	
50,48	125,00	74,52	10,36	195,5	0,3812		13480	5024	
57,72	142,40	84,68	10,16	222,3	0,3813		13455	5023	
64,83	159,88	95,05	10,37	249,5	0,3813		13454	5014	
72,35	178,30	105,95	10,90	278,0	0,3813		13431	5012	
80,01	196,99	116,98	11,03	306,2	0,3814		13388	5009	
88,58	215,51	126,93	9,95	332,5	0,3814		13382	5006	0,34
97,01	231,51	134,50	7,57	352,5	0,3814		13351	5006	
106,78	248,61	141,83	7,33	371,8	0,3814		13428	5008	
117,06	264,08	147,02	5,19	386,0	0,3814		13431	5013	
130,16	289,49	159,33	12,31	417,5	0,3818	2,8	13246	4977	
145,42	315,08	169,66	10,33	444,3	0,3818		13129	4960	
161,81	341,22	179,41	9,75	409,5	0,3822		13063	4969	
179,05	367,42	188,37	8,96	493,0	0,3823		13021	4954	0,31
197,06	393,27	196,21	7,84	512,5	0,3825		13020	4958	
215,94	418,20	202,30	6,09	528,5	0,3827		13059	4955	
234,36	444,65	210,29	7,99	549,0	0,3828		13012	4962	
252,56	470,43	217,87	7,58	568,5	0,3829		13055	4966	
270,86	496,70	225,84	7,97	589,5	0,3830		13001	4957	
290,54	524,10	233,56	7,72	610,0	0,3831		12966	4944	
309,56	550,53	240,99	7,43	629,0	0,3831		12903	4943	0,305
355,37	583,13	247,76	6,77	646,5	0,3831		13008	4934	
353,45	604,04	250,59	2,83	669,0	0,3827		13057	4962	
388,13	650,36	262,23	11,64	685,0	0,3829	4,7	12871	4921	
422,43	691,72	269,29	7,06	703,0	0,3829		12773	4919	
455,78	732,82	277,04	7,75	723,5	0,3829		12773	4911	
497,29	780,82	283,53	6,49	704.3	0,3829		12828	4925	
535,17	824,02	288,85	5,32	754,0	0,3829		12843	4927	0,29
579,94	878,96	299,02	10,17	780,0	0,3836	6,0	12661	4904	
634,89	941,60	306,71	7,69	800,0	0,3836		12674	4907	
688,46	999,79	311,33	4,62	811,5	0,3833		12765	4919	
742,77	1057,87	315,10	3,77	812,5	0,3833		12841	4926	
798,22	1116,20	317,98	2,88	829,0	0,3829		12827	4920	
855,12	1179,57	324,45	6,47	845,0	0,3840	8,0	12578	4904	
924,62	1258,97	334,35	9,90	870,5	0,3841		12546	4906	0,28
995,19	1337,89	342,70	8,35	897,0	0,3842		12487	4898	
1066,94	1416,60	349,66	6,96	908,5	0,3843		12466	4898	
1141,32	1495,03	353,71	4,05	918,5	0,3843		12460	4915	

Tabelle

Datum der Beobachtung	Dauer des Stromes in Tagen	Widerstand des Pd-Drahtes red. auf 20°	Verhältn. der Widerstände	des Drahtes		
				Länge	Halbmesser	Querschnitt
2. Juli	47	0,7607	1,318	990,7	0,3513	0,3877
3. „	48	0,7590	1,316	990,7	0,3513	0,3877
4. „	49	0,7591	1,316	990,8	0,3514	0,3879
5. „	50	0,7760	1,344	991,4	0,3514	0,3879
6. „	51	0,7829	1,356	991,7	0,3515	0,3881
7. „	52	0,7833	1,357	991,7	0,3515	0,3882
8. „	53	0,7837	1,358	991,7	0,3515	0,3882
9. „	54	0,7821	1,356	991,7	0,3515	0,3882
10. „	55	0,8180	1,416	993,4	0,3518	0,3888
11. „	56	0,8182	1,417	993,5	0,3518	0,3888
12. „	57	0,8159	1,414	993,5	0,3518	0,3888
13. „	58	0,8218	1,423	993,8	0,3518	0,3888
14. „	59	0,8263	1,430	993,7	0,3518	0,3888
15. „	60	0,8270	1,433	993,7	0,3518	0,3888
16. „	61	0,8276	1,434	993,7	0,3518	0,3888
17. „	62	0,8302	1,438	993,7	0,3518	0,3888
18. „	63	0,8301	1,438	993,7	0,3518	0,3888
19. „	64	0,8285	1,435	993,7	0,3518	0,3888
20. „	65	0,8290	1,436	993,7	0,3518	0,3888
21. „	66	0,8318	1,440	993,6	0,3518	0,3888
22. „	67	0,8298	1,436	993,6	0,3518	0,3888
23. „	68	0,8290	1,435	993,6	0,3518	0,3888
24. „	69	0,8221	1,424	993,6	0,3818	0,3888
25. „	70	0,8189	1,418	993,6	0,3518	0,3888
26. „	71	0,8225	1,425	993,9	0,3519	0,3890
27. „	72	0,8269	1,433	994,3	0,3520	0,3893
28. „	73	0,8223	1,425	994,5	0,3520	0,3893
29. „	74	0,8424	1,458	995,0	0,3521	0,3895
30. „	75	0,8392	1,454	994,9	0,3521	0,3895
31. „	76	0,8394	1,454	995,0	0,3521	0,3895
1. August	77	0,8372	1,451	994,7	0,3520	0,3893
2. „	78	0,8346	1,448	994,2	0,3519	0,3890
3. „	79	0,8313	0,442	994,2	0,3519	0,3890
4. „	80	0,8514	1,476	995,4	0,3521	0,3895
5. „	81	0,8582	1,487	995,9	0,3522	0,3897
6. „	82	0,8642	1,496	996,2	0,3524	0,3900
7. „	83	0,8834	1,530	997,4	0,3526	0,3906
8. „	84	0,8819	1,526	997,7	0,3526	0,3906
9. „	85	0,8994	1,540	997,9	0,3526	0,3907
10. „	86	0,9040	1,564	1000,9	0,3531	0,3917
10. „		0,9167	1,588	—	—	—
I	II	III	IV	V	VI	VII

als „gesättigt" anzusehen sein. Die Änderung der anderen Konstanten des Drahtes bleibt, mit Ausnahme des Dehnungs-

(Fortsetzung).

Abgeschiedene H_2-Menge		Absorbierte Menge			Volumen des Draht. in ccm	Stromstärke in Milliamp.	Elastizitätsmodul	Torsionsmodul	μ
am Pd-Draht in ccm	am Pt-Draht in ccm	total	am Pd-Draht occl. in 24 Std.	in Vol.-Teilen des Draht.					
1216,33	1572,68	356,35	2,64	927,0	0,3843	8,0	12595	4900	
1291,35	1650,71	359,36	3,01	934,5	0,3842		—	—	
1368,40	1729,14	360,74	1,38	938,0	0,3842		12514	4896	
1457,70	1827,29	369,59	8,85	961,0	0,3846	10,0	12323	4881	0,26
1548,30	1928,79	380,49	10,90	989,0	0,3849		12272	4866	
1637,20	2026,99	389,79	9,30	1012	0,3849		12299	4878	
1725,30	2125,49	400,19	10,40	1040	0,3849		12363	4867	
1821,70	2227,69	405,99	5,80	1054	0,3849		12374	4877	
1992,30	2417,09	424,79	18,80	1098	0,3862	20,0	11995	4807	
2184,80	2619,69	434,89	10,10	1125	0,3863		12024	4800	
2379,75	2819,19	439,44	4,55	1136	0,3863		12081	4812	
2584,25	3033,49	449,24	9,80	1161	0,3865		12011	4820	0,25
2777,05	3237,53	460,48	11,24	1191	0,3864		11987	4817	
2967,85	3439,03	471,18	10,70	1218	0,3864		12048	4807	
3169,85	3651,63	481,78	10,60	1245	0,3864		12058	4807	
3356,80	3849,23	492,43	10,65	1273	0,3864		11969	4796	
3552,65	4055,33	502,68	10,25	1300	0,3864		12037	4810	
3756,25	4269,43	513,18	10,52	1326	0,3864		12033	4791	
3960,85	4483,33	522,48	9,30	1352	0,3864		12053,5	4802	
4156,25	4689,93	533,68	11,22	1379	0,3863		11992	4795	
4346,15	4889,93	543,78	10,10	1405	0,3863		12033	4810	0,25
4563,65	5106,33	542,68	−1,10	1403	0,3863		12027	4813	
4765,25	5301,93	536,68	−6,00	1388	0,3863		12076	4805	
4984,85	5519,43	534,58	−2,10	1382	0,3863		12057	4808	
5182,65	5718,23	535,58	+1,00	1385	0,3866		12086	4807	
5453,27	5995,36	542,09	6,51	1401	0,3871	25,0	11894,5	4798	0,24
5705,57	6252,36	546,79	4,70	1413	0,3872		11866	4789	
6134,07	6696,96	562,89	16,10	1448	0,3876	44,1	11687	4773	
6585,30	7151,00	565,70	2,81	1454	0,3875		11727	4774	
7045,30	7614,00	568,70	3,00	1463	0,3876		11728	4779	
7506,8	8081,80	575,00	6,30	1480	0,3873		11738	4774	
7973,3	8552,90	579,60	4,60	1496	0,3870		11761,5	4786	
8431,1	9014,70	583,60	4,00	1506	0,3870		11680	4791	0,22
9087,8	9671,70	583,90	0,30	1506	0,3877	80,0	11543	4755	
9497,6	10080,70	583,10	−0,80	1502	0,8881		11532,5	4748	
10153,6	10736,00	582,40	−0,70	1500	0,3885	85,5	11366	4734	
10818,6	11398,00	579,40	−3,00	1487	0,3896	118—153	11407	4720	
12128,6	12712,50	583,90	+4,50	1498	0,3897	132	11446	4712	0,20
13403,1	13990,70	587,60	+3,70	1506	0,3899	200	11460	4680	
—	—	—	—	—	0,3921	900	11267	—	
—	—	—	—	—	—	1500	—	—	
VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII

moduls, ebenfalls hinter der bei den anderen Drähten gefundenen zurück. So ändert sich die Länge nur um 1,7 Proz.,

die Zunahme des Querschnitts beträgt 1,8 Proz.; dagegen steigt die absorbierte Wasserstoffmenge auf 1500, ausgedrückt in Volumteilen des Drahtes, ist also $1^1/_2$mal so groß, als normal angenommen wird. Über den Zusammenhang zwischen der stattfindenden Absorption und der Stromstärke gibt die Tabelle sowie die graphische Darstellung Fig. 7 Auskunft; hiernach nimmt die in je 24 Stunden stattfindende Absorption des Wasserstoffs bei konstant gehaltenem Strome mehr und mehr ab und nähert sich einem nahezu konstanten niederen Werte; sobald jedoch die Stromstärke erhöht wird, also damit auch das Spannungsgefälle zwischen Flüssigkeit und Palladium, ist es, als würde der Wasserstoff in den Draht wieder in stärkerem Maße hineingepreßt. Hierbei ändern sich auch sprungförmig die anderen Konstanten des Drahtes, wie Tab. 4 und graphische Darstellung Fig. 7 zeigen; namentlich fällt dies in die Augen für das Verhältnis der Widerstände. Der Elastizitätsmodul hat bis zu 1000 Volumenteilen absorbierten Gases um rund 10 Proz. zugenommen; von da ab ändert er sich in demselben Sinne weiter und erreicht bei den höchsten angewendeten Stromstärken (1,5 Amp.) eine Gesamtänderung gegen den Wert bei unbeladenem Drahte von rund 21,5 Proz. Der Torsionsmodul erleidet bis zu rund 1000 Volumenteilen absorbierten Gases eine Abnahme von 5,5 Proz., die am Schlusse bis auf nahezu 10 Proz. steigt. Bei diesen verhältnismäßig starken Strömen reichten natürlich die eigentlichen Meßrohre (*m m'* Fig. 5) von 50—60 ccm Inhalt nicht aus; deshalb war das Meßrohr verbunden, wie Fig. 3 zeigt, mit einem aus einzelnen geeichten Kugeln bestehenden Rohre, die je 50 bzw. 100 ccm Inhalt besaßen und welche als Gasreservoire dienten, so daß nur nach je 24 Stunden (bzw. auch nach längeren Zeiträumen, je nach Bedarf) eine Entleerung notwendig war. Diese war leicht dadurch zu bewirken, daß im Barometerverschlußrohre (*BV.*) der Druck durch eine Wasserluftpumpe entsprechend erniedrigt wurde.

Die Tabelle und die graphische Darstellung der Resultate zeigen, daß die Elastizitätsmoduln sowohl wie auch das Verhältnis der Widerstände sich auch nach Eintritt der Sättigung, im Gegensatz zu der bisherigen Annahme (vgl. Fischer, l. c.), noch ändern. Ob die Sättigung überhaupt als erreicht zu betrachten ist, mag dahingestellt bleiben; wenn auch gelegentliche Wiederaustritte von Wasserstoff

aus dem Drahte zu konstatieren waren (die negativen Zahlen in der senkrechten Reihe XI der Tabelle 3) zeigen dies an), so entsprach doch immer einer Verstärkung des Stromes eine erneute Absorption von Wasserstoff und eine erneute Änderung des Widerstandsverhältnisses und der elastischen Konstanten.

Palladiumdraht V.

Material von der Firma W. C. Heraeus in Hanau. Durchmesser rund 0,5 mm.

Die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten des Widerstandes ergab 0,0037, entsprach also dem des reinen Palladiums; nachdem ca. 60 Tage an ihm Wasserstoff entwickelt war, war er auf 0,0021 gesunken; dies entspricht auch den von Hrn. Beckmann[1]) gegebenen Beziehungen. Die Thermokraft des Drahtes gegen reines Platin wurde zu 0,536 Millivolt gefunden, entspricht also sehr nahe dem Sollwerte von 0,56 Millivolt. Somit ist wohl anzunehmen, daß wir in diesem Drahte wirklich „*reines*" Palladium besitzen.

Die Resultate an dem dickeren Palladiumdraht IV zeigen gewisse Unregelmäßigkeiten, die sich wohl damit erklären lassen, daß sich das Eindringen des Wasserstoffs zunächst in den äußeren Schichten abspielt bzw. wohl überhaupt nur bis zu einer gewissen Tiefe reicht und erst bei der Anlegung höherer elektrischer Spannungen an die Elektroden in größere Tiefen sozusagen eingepreßt wird. Man wird deshalb, um sicher zu sein, daß sich der Prozeß über den ganzen Querschnitt erstreckt, also um zu regelmäßigeren Resultaten zu kommen, bei möglichst geringen Drahtdicken beobachten; ich würde nach meinen Versuchen vermuten, daß eine Dicke von ca. 0,5 mm ungefähr die Grenze, bis zu der man gehen kann, bilden würde. Andererseits war es für meine Apparatur nicht ratsam, unter diese Dicke herunter zu gehen, da die an dem Drahte als Streckgewicht konstant hängende Masse unter einen gewissen Betrag nicht sinken kann.

Um der Elastizitätsgrenze nicht zu nahe zu kommen, empfiehlt es sich, wie schon oben erwähnt, meiner Erfahrung nach nicht, eine höhere Gesamtbelastung als 2500 gr/mm^2 anzuwenden; das würde für einen Draht von 0,5 mm Durchmesser

1) B. Beckmann, l. c.

höchstens rund 500 g Gesamtbelastung bedeuten. Es wurden nun alle notwendigen Teile des Apparates umgearbeitet und im Gewicht so leicht wie möglich gehalten, ferner das Säure-

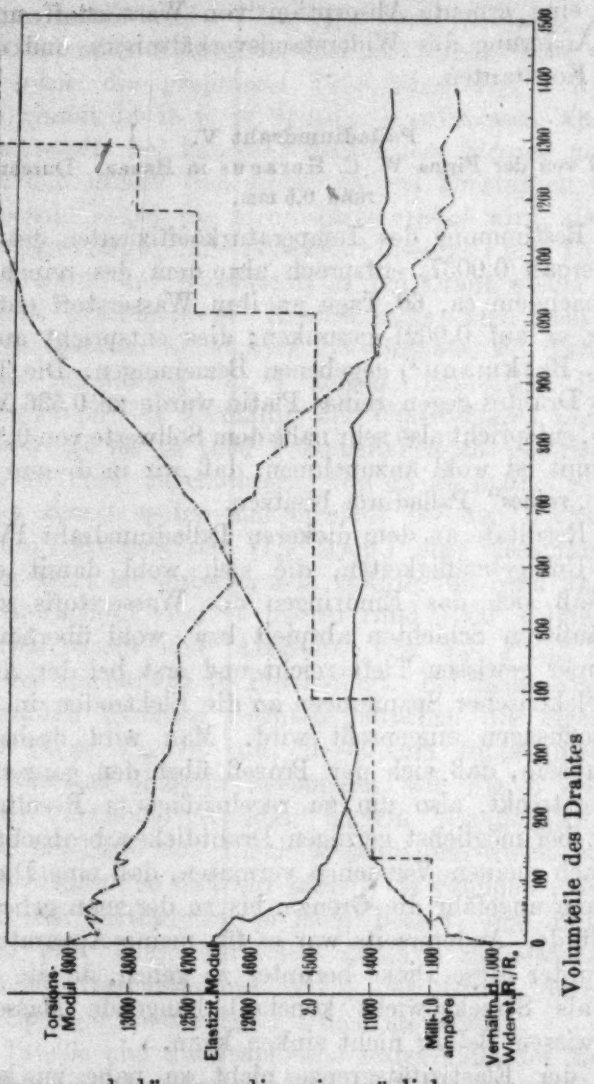


Fig. 8. (Draht V.)

rohr so eng und dünnwandig wie möglich genommen; es war denn auch ein Wandern der Skalenteile durch das Fadenkreuz des Beobachtungsfernrohres selbst bei dem empfindlichsten Spiegelfühlhebel nicht wahrzunehmen; $^1/_{10000}$ mm wäre der Beobachtung nicht entgangen.

Tabelle 5.

Datum der Beobachtung	Dauer des Stromes in Stunden	Widerstand d. Poldrahtes reduz. auf 20°	Verhältnis des Widerst. zu dem des unbeladen. Drahtes	des Drahtes			Abgeschied. H_2-Menge		Absorbierte Menge			Volumen des Drahtes	Stromstärke in Milliamp.	Elastizitätsmodul	Torsionsmodul	μ
				Länge	Halbmesser mm	Querschnitt	Pd-Draht ccm	Pt-Draht ccm	total	am Pd-Draht in 248 td.	i. Vol.-Teil. d. Draht.					
20. März bis 26. März	—	0,5006	1	914,7	0,2538	0,20236	—	—	—	—	—	0,1851	0	12307	4899	0,255
26. März	5	0,5114	—	915,3	40	0,2027	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—
27. ,,	24	0,5294	1,058	,3	40	28	7,033	9,565	2,5	0	13,64	0,1855		12289	4863	0,265
28. ,,	48	0,5350	1,069	,6	42	30	11,52	14,01	2,5	5,22	13,45	59		12256	4851	0,265
29. ,,	72	0,5432$_5$	1,085	,9	44	33	14,61	22,33	7,72	−1,31	41,40	62		12121	4870	0,245
30. ,,	96	0,5519	1,102	,9	44	34	24,17	30,58	6,41	3,53	34,42	62		11996	4845	0,228
31. ,,	120	0,5596	1,118	916,0	45	35	28,91	38,85	9,94	1,55	53,33	63		11822	4874	0,214
1. April	144	0,5641	1,127	,4	49	39	33,22	44,71	11,49	0,70	61,45	68		11739	4858	0,207
2. ,,	168	0,5704	1,139$_5$	,6	50	43	37,53	49,72	12,19	1,60	65,00	73		11574	4847	0,210
3. ,,	192	0,5750	1,148$_5$	,8	51	45	41,34$_5$	55,13	13,795	1,92	73,60	74		11529	4861	0,186
4. ,,	216	0,5798	1,158	,9	52	46	45,54$_5$	61,26	15,715	2,00	83,80	75		11499	4864	0,186
5. ,,	240	0,5863	1,171	917,4	57	54	49,89	67,61	17,72	5,01	94,10	84		11432	4817	0,186
6. ,,	264	0,5921	1,183	,8	58	56	54,05	76,78	22,73	1,92	120,6	87		11425	4824	0,184
7. ,,	288	0,5975	1,194	918,2	60	62	58,17	82,80	24,63	1,02	130,0	92		11353	4802	0,182
8. ,,	312	0,6021	1,203	,2	62	62	63,08	88,73	25,65	3,66	135,4	94	1,5	11351	4823	0,177
9. ,,	336	0,6066	1,212	,2	62	63	65,45	94,76	29,31	5,93	154,7	94		11299,5	4804,5	0,178
10. ,,	360	0,6136	1,226	,6	65	67	70,49	105,73	35,24	4,74	185,8	98		11261,5	4772,5	0,180
11. ,,	384	0,6197	1,238	,8	67	70	74,10	114,08	39,98	5,31	210,2	0,1901		11224	4765	0,177
12. ,,	408	0,6260	1,250$_5$	919,2	70	75	79,55	124,84	45,29	6,59	237,7	7		11177	4761	0,173
13. ,,	432	0,6332	1,265	,5	72	78	85,07	136,95	51,88	6,72	272,0	9		11157,5	4759	0,173
14. ,,	456	0,6422	1,283	,9	74	81	89,93	148,53	58,60	7,19	306,5	13		11123	4734	0,175

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Datum der Beobachtung	Dauer des Stromes in Stunden	Widerstand d. Poldrahtes reduz. auf 20°	Verhältnis des Widerst. zu dem des unbeladen. Drahtes	des Drahtes			Abgeschied. H_2-Menge		Absorbierte Menge			Volumen des Drahtes	Stromstärke in Milliamp.	Elastizitätsmodul	Torsionsmodul	$\frac{1}{\pi}$
				Länge	Halbmesser mm	Querschnitt	Pd-Draht ccm	Pt-Draht ccm	total	am Pd-Draht in 24 Std.	i. Vol.-Teil. d. Draht.					
15. April	480	0,6505	1,299$_5$	920,4	0,2578	0,2088	94,81	160,60	65,79	9,02	342,0	0,1922	1,5	11156	4730	0,180
16. „	504	0,6607	1,320	,7	80	91	100,10	174,91	74,81	9,12	388,5	24	2,0	11186	4719	0,186
17. „	528	0,6692	1,337	,8	82	94	104,37	186,30	81,93	9,77	424,8	28		11156	4719	0,183
18. „	552	0,6828	1,364	921,5	86	0,2101	111,07	202,77	91,70	10,48	473,3	37		11159	4722	0,184
19. „	576	0,6971	1,393	922,4	92	10	116,99	219,17	102,18	10,23	524,7	47		11154	4681	0,191
20. „	600	0,7115	1,421	923,1	98	21	123,38	235,79	112,41	11,17	574,0	59		11081	4634	0,197
21. „	624	0,7256	1,450	,9	0,2602	27	128,98	252,56	123,58	11,53	629,3	63		—	—	—
22. „	648	0,7421	1,482$_5$	924,5	07	35	133,56	268,67	135,11	7,63	685,0	72		11185	4639	0,206
23. „	672	0,7575	1,518	,5	16	50	142,42	285,16	142,74	9,51	716,5	90		11161	4598	0,214
24. „	696	0,7728	1,544	926,3	20	20	150,15	302,40	152,25	7,65	763,5	97		11172	4592	0,216
25. „	720	0,7879	1,574	927,1	27	68	158,79	318,69	159,90	9,17	798,0	0,2009		11155,5	4546	0,227
26. „	744	0,8021	1,602	,9	32	76	167,85	334,92	167,07	6,51	828,0	19		11196	4549	0,231
27. „	768	0,8153	1,629	929,5	37	83	177,86	351,44	173,58	4,90	858,5	28		11077,5	4512,5	0,228
28. „	792	0,8279$_5$	929,5	929,5	44	96	189,60	368,08	178,48	5,66	875,2	40		11038	4483	0,230
29. „	816	0,8410	1,680	930,1	50	0,2206	200,24	384,38	184,14	4,08	897,5	52		11070	4455,5	0,244
30. „	840	0,8476	1,693	,8	54	12	211,29	399,51	188,22	3,91	913,5	60		11065	4446	0,244
1. Mai	864	0,8598	1,718	931,2	57	18	222,98	415,11	192,13	3,24	926,5	68		11044	4431	0,256
2. „	888	0,8677	1,733	,6	60	23	233,84	429,21	198,37	3,97	943,0	71		10996	4397	0,252
3. „	912	0,8749	1,748	932,0	65	28	244,84	444,18	199,34	4,06	961,0	76		11003,5	4394	0,353
4. „	936	0,8815	1,761	,4	66	33	253,32	460,30	203,40	4,27	976,0	83		11009	4390	0,253
5. „	960	0,8872	1,772	,9	69	38	268,96	476,63	207,67	3,84	994,0	88		11019	4378	0,258
6. „	984	0,8929	1,784	933,1	71	42	281,06	492,57	211,51	4,81	1012	92		11012	4383	0,257

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Datum der Beobachtung	Dauer des Stromes in Stunden	Widerstand d. Poldrahtes reduz. auf 20°	Verhältnis des Widerst. zu dem des unbeladen. Drahtes	des Drahtes			Abgeschied. H_2-Menge		Absorbierte Menge			Volumen des Drahtes	Stromstärke in Milliamp.	Elastizitätsmodul	Torsionsmodul	μ
				Länge	Halbmesser mm	Querschnitt	Pd-Draht ccm	Pt-Draht ccm	total	am Pd-Draht in 24 Std.	i. Vol.-Teil. d. Draht.					
7. Mai	1008	0,8995	1,797	933,4	0,2673	0,2245	293,29	509,61	216,32	6,67	1032	0,2096	3,0	11022	4356	υ 0,265
8. „	1032	0,9045	1,807	,8	77	51	312,13	535,12	222,99	6,49	1059	0,2103		10933,5	4331	,262
9. „	1056	0,9085	1,815	934,1	78	53	331,56	561,04	229,48	4,55	1090	6		11009,5	4340	0,270
10. „	1080	0,9118	1,821	,4	81	58	350,71	584,76	234,05	3,27	1111	9		10917,5	4317	0,267
11. „	1104	0,9143	0,826	,6	82	59	370,93	608,25	237,32	3,35	1124	11		10873	4301	0,264
12. „	1128	0,9154	1,829	,8	83	61	390,71	631,38	240,67	4,07	1138	13		10907,5	4294	0,271
13. „	1152	0,9163	1,830	935,0	85	64	411,96	656,70	244,74	4,48	1156	17		10959	4282	0,280
14. „	1176	0,9173	1,833	934,8	83	61	433,35	682,57	249,22	5,26	1178	15	3,5	10957	4296	0,277
15. „	1300	0,9187	1,835	935,2	86	66	458,29	712,77	254,48	6,68	1202	18		10909	4270	0,278
16. „	1224	0,9182	1,834	935,1	86	66	483,33	744,49	261,16	5,78	1233	18		10915,5	4282	0,273
17. „	1248	—	—	—	—	—	507,95	774,89	266,94	5,91	—	—		—	—	—
18. „	1272	0,9187	1,835	935,0	85	64	532,09	804,94	272,85	11,10	1288	17	5,0	10963	4292	0,277
19. „	1296	$0,9192_5$	$1,836_5$	,4	87	68	566,84	850,79	283,95	10,05	1338	21		10867	4262	0,275
20. „	1320	$0,9197_5$	1,837	,5	87	68	606,94	900,94	294,00	8,60	1385	22		10885,5	4266	0,277
21. „	1344	$0,9202_5$	$1,838_5$	,6	87	68	645,94	948,54	302,60	4,03	1424	22		—	—	—
22. „	1368	0,9210	1,840	,8	89	71	683,31	989,94	306,63	—	1441	28		—	—	—
23. „	1392	$0,9213_5$	1,841	,8	89	71	—	—	—	—	—	28		—	—	—
24. „	1416	$0,9213_5$	1,841	,8	89	71	—	—	—	—	—	28		—	—	—
25. „	1440	$0,9213_5$	1,841	,8	89	71	—	—	—	—	—	28		—	—	—
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII

Der Draht wurde 6 Tage lang in seinem natürlichen Zustande beobachtet, um seine Konstanten, also Widerstand, Temperaturkoeffizient des Widerstandes, seinen Dehnungsmodul und seinen Torsionsmodul (in ca. 60 unabhängigen Einzelmessungen) zu bestimmen (die oberste Zeile der Tabelle gibt die daraus erhaltenen Mittelwerte); dann wurde 60 Tage lang ein mit 1 Milliamp. beginnender, nach und nach (d. h. in den letzten Tagen) auf 5 Milliamp. gesteigerter Strom (mit dem Palladiumdraht als Kathode) hindurchgeleitet, der auch durch die zwei beschriebenen Voltameter (Fig. 3) ging, um die absorbierten Wasserstoffmengen zu bestimmen. Es ergaben sich folgende Resultate (vgl. Tabelle).

Jeder Stromverstärkung entsprach auch hier eine Erhöhung der Absorption von Wasserstoff (senkrechte Reihe XI der Tabelle). Das Verhältins der Widerstände stieg auf das 1,84fache, womit der Wert konstant geworden zu sein schien. Die Länge des Drahtes nahm hierbei um rund 2,3 Proz. zu, der Querschnitt um 1,2 Proz. Die absorbierte Wasserstoffmenge betrug rund 1440 Volumenteile des Drahtes. Der Dehnungsmodul sank um 12 Proz., der Torsionsmodul um 14 Proz. Graphische Darstellung Fig. 7.

Für theoretische Betrachtungen wäre die Kenntnis der Konstante μ (Verhältnis der Querkontraktion zur Längsdilatation) sowie des Volumenelastizitätsmoduls M interessant. Ich habe deshalb für die beiden letzten Drähte IV und V die Konstante μ berechnet und in den Tabellen hinzugefügt; daß allerdings bei der doch immerhin nicht unbeträchtlichen Gesamtbelastung auch der Drähte IV und V Isotropie anzunehmen wäre, möchte ich bezweifeln; bei den Drähten I—III wird davon keine Rede sein können, da die Dehnungen die Elastizitätsgrenze hier und da überschritten oder ihr doch nahe lagen. Es verlaufen auch die Werte für die Drähte IV und V für die verschiedenen Wasserstoffbeladungen durchaus nicht gleichmäßig.

Es wäre mir sehr erwünscht gewesen, die erhaltenen Resultate noch an einigen weiteren Drähten zu prüfen, jedoch ist es mir nicht gelungen, zurzeit „absolut reines Palladium“ zu erhalten.

Tab. 6 gibt die bei den einzelnen Drähten erhaltenen Resultate in übersichtlicher Darstellung.

Tabelle 6.

Draht No.	Maximum des absorb. Wasserstoffs	Zunahme des Widerstandsverhältnisses vom unbeladenen zum gesättigten Zustand	Änderungen vom unbeladenen Zustand zum gesättigten in %				Elast. const. Bestimmung geschah:
			der Länge	des Querschnittes	d. Dehnungsmodul	des Torsionsmodul	
I	—	1,65	5	7	−10,5	−16,5 (Sprung 7%)	nah. d. elast. Grenze aber darunter
II	—	2,1	8	3	−12,5	−13	elast. Grenze überschritten
III	1100	1,98	5	5	−10	−12	nah. d. elast. Grenze
IV	1500	1,59	1,7	1,8	−21	−10	unterhalb der
V	1440	1,84	2,8	1,2	−12	−14	elast. Grenze

Stuttgart, September 1917,
Institut d. Techn. Hochschule.

(Eingegangen 24. September 1917.)

2. *Weitere Bemerkungen zur „Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Gravitation“; von H. Seeliger.*

Die Mitteilung des Hrn. S. Oppenheim in Bd. 53. p. 163 dieser Annalen könnte vielleicht als ein Widerspruch gegen meine Notiz[1]) aufgefaßt werden. Diese Möglichkeit möchte ich durch folgende Darlegungen abschneiden. Die einleitenden ausführlichen Auseinandersetzungen Gerbers[2]) lassen nicht den geringsten Zweifel darüber aufkommen, daß der Verfasser den Begriff Potential im gewohnten Sinne verstanden hat, nämlich als die Arbeit der wirkenden Kräfte. Keine einzige Stelle im Gerberschen Aufsatz berechtigt zu einer anderen Auffassung, die auch dem ganzen vom Verfasser eingehaltenen Gedankengang widersprechen würde. An mehreren Stellen, die hierzu Gelegenheit geben, wird das Potential in diesem Sinne definiert, jeder etwaige Zweifel in dieser Richtung wird aber durch die Aussage p. 437 hinfällig, wo der gefundene Ausdruck für das Potential V nochmals erläutert wird: „Wie schon in der zweiten Nummer bemerkt wurde, gibt diese Formel die *Arbeit* an, die zu leisten wäre, wenn die Einheit der Masse mit der relativen Geschwindigkeit dr/dt in unendliche Entfernung gebracht werden sollte usw.“ Wenn nunmehr Gerber die gewöhnlichen Lagrangeschen Gleichungen auf dieses V, das auch die Geschwindigkeiten enthält, zur Anwendung bringt, so ist das selbstverständlich ein unzulässiges Verfahren, das ich als „elementaren Irrtum“ gewiß nicht zu scharf gekennzeichnet habe.

Nun ist bekannt, daß man unter gewissen Voraussetzungen den Geltungsbereich der Lagrangeschen Gleichungen erweitern kann, wenn man das Potential der wirkenden Kräfte,

1) H. Seeliger, Ann. d. Phys. 53. p. 31. 1917.
2) P. Gerber, Ann. d. Phys. 52. p. 415. 1917.

welches nebst den Koordinaten auch die Geschwindigkeiten enthalten soll, durch eine *andere Funktion* ersetzt. Die Einführung dieser anderen Funktion ist mit den berühmten Namen Riemann und Carl Neumann verknüpft. Beide Mathematiker weichen nur in Einzelheiten, entsprechend der erwiesenen gegenseitigen Unabhängigkeit ihrer Forschungen, voneinander ab. C. Neumann, dessen Untersuchungen durch den Druck früher als die Riemannschen veröffentlicht worden sind, nennt diese Funktion „effektives Potential". Dieses ist ganz *wesentlich* verschieden von dem gewöhnlichen Potential und enthält additiv den vollständigen Differentialquotienten einer willkürlich zu wählenden Funktion nach der Zeit. Der Begriff dieses effektiven Potential ist in dem Gerberschen Aufsatze nicht einmal gestreift, obwohl hierzu die Nennung der Namen Riemann und Neumann direkt aufgefordert hat, und man muß daraus schließen, daß dieser Begriff außerhalb des Gedankenkreises Gerbers lag. Es ist deshalb nicht gestattet, die unrichtige Ableitung der Bewegungsgleichungen durch die Annahme retten zu wollen, daß Gerber nicht das gewöhnliche Potential, sondern das von ihm gänzlich verschiedene effektive im Sinne gehabt hat. Dadurch würde seine ganze Betrachtung in eine von ihm sicher nicht gewollte Beleuchtung gerückt und seinem Gedankengang etwas ganz Fremdes beigemengt werden. Überdies würde dann, wie Hr. Oppenheim richtig bemerkt, nur eine nicht belangreiche Veränderung der Neumannschen Ansätze entstehen. Ob ihre Bedeutung gegenüber den mit bekannter Schärfe erwogenen und dargestellten Festsetzungen Neumanns günstig beurteilt werden kann, erscheint hier als nebensächlich und mag ebenso unerörtert bleiben, wie noch mancher andere Punkt.

Schließlich ist noch hervorzuheben, daß mit der Annahme eines zeitlich fortschreitenden „effektiven" Potentials keineswegs die Annahme einer endlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Gravitation identisch ist. Der Titel des Gerberschen Aufsatzes wäre demnach auch in dem Falle, der aber ganz ausgeschlossen ist, daß der Verfasser das effektive Potential im Sinne hatte, nicht passend gewählt. Über diesen Punkt hat sich C. Neumann selbst deutlich genug ausgesprochen. Bald nach dem Erscheinen eines inhalt- und gedankenreichen

Werkes von C. Neumann[1]), das auch den fraglichen Gegenstand behandelt, habe ich eine kurze Darstellung[2]) seines Inhaltes zu geben versucht und diese in direkter Anlehnung an eigene Worte C. Neumanns mit folgendem Satze geschlossen, den ich mir anzuführen erlaube: „Der Verfasser selbst sagt, daß diese Transmission des (effektiven) Potentials ein völlig *neuer* Begriff sei und ein völlig *transzendenter* Begriff sein sollte und etwas wesentlich anderes, als etwa die Fortpflanzung des Lichts und der Wärme."

München, 1. Dezember 1917.

---

1) Allgemeine Untersuchungen über das Newtonsche Prinzip usw. Leipzig 1896.

2) Vierteljahrsschrift der Astron. Gesellschaft, Jahrg. 1896, p. 190.

(Eingegangen 5. Dezember 1917.)

3. *Die reversible magnetische Permeabilität bei hohen Frequenzen*[1]*;*

von Fritz Erhardt.

Prinzip der Meßmethode.

Bei einem Eisenringe, dessen Querschnitt klein gegen den Ringradius ist, ist der gesamte Induktionsfluß G

$$G = H \cdot \mu \cdot q = \frac{0{,}4\,\pi N i}{l} \cdot \mu \cdot q. \tag{1}$$

Hier ist μ die Permeabilität, q der Eisenquerschnitt, N die Gesamtwindungszahl der Magnetisierungswickelung, l der mittlere Umfang des Ringes und i der Strom in Ampere. Weiter ist nach ihrer Definition die Selbstinduktivität L:

$$L = \frac{G N}{0{,}1\,i}. \tag{2}$$

Die Elimination von G aus (1) und (2) liefert:

$$\mu = \frac{l L}{4\,\pi N^2 q}. \tag{3}$$

Die gleiche Formel gilt für die reversible Permeabilität μ_r, wenn L unter Einwirkung eines Zusatzstromes δi gemessen wird, der dem konstanten Magnetisierungsstrome überlagert ist. Also ist

$$\mu_r = \frac{l}{4\,\pi N^2 q} \cdot L = a \cdot L, \tag{4}$$

---

1) In Bd. 17, p. 552 der Physikalischen Ztschr. hat Hr. Prof. Kaufmann bereits die Hauptresultate meiner Untersuchung mitgeteilt. Im folgenden gebe ich die Versuchsanordnungen, sowie die vollständigen Resultate und einige theoretische Betrachtungen wieder. Bezüglich der Einzelheiten aller Berechnungen sei auf die Königsberger Dissertation vom Jahre 1917 verwiesen. Über die Definition der reversiblen Permeabilität s. ebendort oder bei R. Gans, Ann. d. Phys. 27, p. 1. 1908; 33, p. 1065. 1910.

wo a eine Konstante des Ringes. Der Verlauf von μ_r bestimmt sich also aus demjenigen von L.

Versuchsanordnungen.

A. Niedere Frequenzen.

Das Versuchsobjekt ist ein Eisendrahtring R, der mit zwei den ganzen Umfang gleichmäßig bedeckenden Wickelungen 1 und 2 von N_1 und N_2 Windungen versehen ist (Fig. 1). Wickelung 3 der Zeichnung ist in Wirklichkeit mit 2 identisch und wird durch eine nicht gezeichnete Wippe mit den entsprechenden Meßkreisen verbunden. Zur Magnetisierung des Ringes dient Teil A der Anordnung. Dieser besteht aus 1,

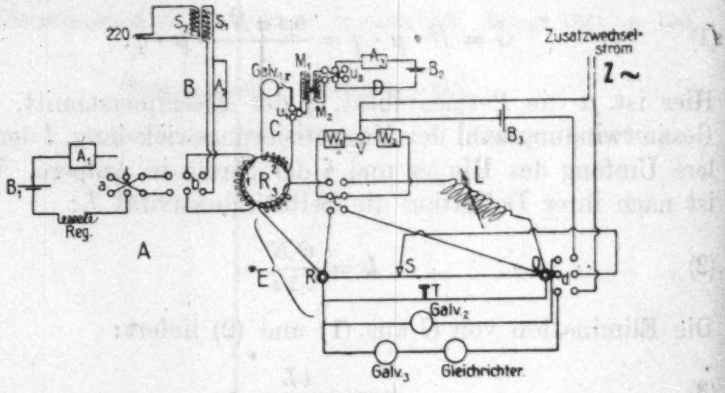


Fig. 1.

einem Amperemeter A_1, dem Regulierwiderstande *Reg.* und einem Stromwender a, die von einem Strome durchflossen werden, den die Batterie B_1 liefert. Außerdem befindet sich in A noch die Wippe b, die die Wickelung 1 entweder an den eben beschriebenen Stromkreis oder an den Kreis B anschließt, der zur Entmagnetisierung des Ringes dient. B besteht aus 1, dem Amperemeter A_2 und der Spule S_1, die einen geschlossenen Kreis bilden. Zur Entmagnetisierung des Ringes wird S_1 über eine zweite Spule S_2 geschoben, die von Wechselstrom durchflossen ist, dann wieder gleichmäßig langsam heruntergezogen und in einiger Entfernung in eine Stellung gebracht, in welcher die verlängerte Achse von S_1 senkrecht zu der Achse von S_2 durch deren Mitte hindurchgeht. In dieser Stellung wurde der Wechselstrom ausgeschaltet.

Die Teile C und D der Anordnung dienen zur Aufnahme einer vollständigen Magnetisierungskurve, so daß man später aus dem in dem Kreise A in 1 hineingeschickten Strome sofort die zugehörige Magnetisierung M entnehmen kann. C besteht aus Wickelung 2 des Ringes und dem ballistischen Galvanometer $Galv_1$. In diesen Kreis kann man durch den Umschalter u_1 die Sekundärspule M_2 der gegenseitigen Induktion M einschalten. Über M_2 befindet sich die Primärspule M_1 von M, die mit dem Amperemeter A_3, dem Stromwender u_2 und der Batterie B_2 den Kreis D bildet. Schickt man im Kreise A in 1 einen Strom hinein, so erhält man in $Galv_1$ einen Ausschlag, der der Induktionsänderung ΔB proportional ist. Zur absoluten Bestimmung von B schaltet man M_2 in den Kreis C ein. Schickt man nun in M_1 einen Strom $J_{abs.}$, schließt dann den Kreis C durch r und kommutiert den Strom in D mittels u_2, so entsteht in $Galv_1$ ein Ausschlag n_1. Dieser rührt von $2JM$ geschnittenen Kraftlinien her. Es geben also

$$\frac{2JM}{n_1} = K \tag{5}$$

wirksame Kraftlinien einen Skalenteil Ausschlag. Gibt nun ein Strom i_1 in 1 den Ausschlag n_2, während M_2 in C eingeschaltet ist, so ist

$$G \,.\, N_2 = n_2 \,.\, K \;, \tag{6}$$

wenn G wieder den Kraftfluß durch den Ring bedeutet. Es ist also

$$G = \frac{n_2}{N_2} \cdot K. \tag{7}$$

Derselbe Strom i_1 gebe nach Kurzschließen der Spule M_2 mittels u_1 den Ausschlag n_2'. Setzt man noch

$$\frac{n_2}{n_2'} = \varkappa \;, \tag{8}$$

so wird endlich

$$B = \frac{G}{q} = \frac{K \cdot \varkappa}{N_2 \cdot q} \cdot n_2' \;, \tag{9}$$

und

$$M = \frac{B - H}{4\pi} \;. \tag{10}$$

Teil E der Anordnung dient der Messung der reversiblen Permeabilität. Er besteht aus einer Wheatstoneschen Brücken-

anordnung, mit deren Hilfe die Selbstinduktivität der Wickelung 3 des Ringes mit der variablen Selbstinduktivität L verglichen wird. RQ ist ein Gleitdraht. In die Zweige von 3 und L sind noch die Widerstände W_1 und W_2 eingeschaltet. Die Zuleitungen von den Stromquellen B_3 und $Z \sim$[1]) gehen zum Gleitkontakt S des Drahtes RQ und zum Vereinigungspunkt V von Meß- und Vergleichsobjekt. Die Wippe d gestattet es, einerseits Batterie B_3 und Galvanometer $Galv_2$ an die Brücke zu legen zur Vergleichung der Widerstände beider Zweige, andererseits Wechselstrom $Z \sim$ zur Messung der Selbstinduktivität von 3. Das Telephon T, das zur Nulleinstellung der von Wechselstrom durchflossenen Brücke dient, ist fest an beiden Enden des Gleitdrahtes angeschlossen, da es wegen seines hohen Widerstandes (ca. 200 Ohm) die Empfindlichkeit des Galvanometers $Galv_2$ (ca. 2,5 Ohm) nicht merklich ändert. Bei der Messung bringt man zunächst die Brücke mittels Gleichstromes ins Widerstandsgleichgewicht. Dann entmagnetisiert man den Ring, der ja durch den Meßstrom allein stets schon eine Magnetisierung erhalten hat, legt die Wippe d um und variiert L so lange, bis das Telephon schweigt. Dann ist nach Maxwell

$$w_1 : w_2 = a : b \quad \text{und} \quad l_1 : l_2 = a : b \,, \tag{11}$$

wo a und b die beiden Zweige des Gleitdrahtes und w_1, w_2 bzw. l_1, l_2 die Widerstände bzw. Selbstinduktivitäten der beiden anderen Zweige der Brückenschaltung bedeuten. Diese Anordnung ist zur Messung von μ_r bei einem Wechselstrome von etwa 630 Perioden (Summerstrom) benutzt worden.

Da sich bei fünfzigperiodigem (städtischen) Wechselstrom die Telephoneinstellung als zu unempfindlich erwies, ist an Stelle des Telephons das Galvanometer $Galv_2$ und ein durch einen Synchronmotor getriebener Gleichrichter eingeschaltet, dessen Phase mit der Hand beliebig verstellt werden kann; er verwandelt den Wechselstrom im Galvanometerzweige in pulsierenden Gleichstrom. Es handelt sich noch darum, diejenige Phase des Gleichrichters zu finden, bei der eine Veränderung von L den größtmöglichen Ausschlag im Galvanometer verursacht, während ein kleiner Fehler der Gleitdrahteinstellung einflußlos bleibt. Zu diesem Zwecke muß die

1) Bedeutet „Zusatzwechselstrom".

Phase des Stromes im Galvanometerzweige näher untersucht werden bei Störung der Gleichgewichtslage der Brückenanordnung durch Verschiebung des Gleitkontaktes oder durch Änderung von L. Bedeutet δ eine kleine Änderung des Gleitdrahtverhältnisses b/a, λ eine ebensolche des Verhältnisses l_1/l_2, so ergibt die in der Dissertation durchgeführte Rechnung für die Wechselspannung am Brückenzweige;

$$\varepsilon = e\,(A\,\delta + B\cdot\lambda - i\,C\,\lambda),$$

wobei $A\,B\,C$ Konstanten und die imaginäre Einheit i eine Phasenverschiebung von 90° bedeutet.

Die Verschiebung δ des Gleitkontaktes bewirkt also bloß einen Spannungsanteil $e\,A\,\delta$, der mit e in gleicher Phase ist, eine Änderung von L dagegen einen Anteil $e\,B\,\lambda$ in Phase mit e, sowie einen zweiten Anteil $e\,C\,\lambda$ mit 90 Grad Phasendifferenz. Ersetzt man nun zunächst die induktiven Zweige der Schaltung durch reine Widerstände, was vermöge der Wippe c geschehen kann, so ist $\lambda = 0$ und $\varepsilon = e\,A\,\delta$. Die Phasenstellung des Gleichrichters, bei der man jetzt in $Galv_3$ auch bei Verschiebung des Gleitkontaktes keinen Ausschlag erhält, ist gegen $\varepsilon = e\,A\,\delta$ um 90 Grad verschoben, also gerade diejenige, bei der nach Wiedereinschalten der Selbstinduktionen durch Zurücklegen der Wippe c eine Veränderung dieser den größtmöglichen, ein kleiner Fehler des Gleitkontaktes dagegen gar keinen Einfluß hat.

B. Hohe Frequenzen.

Zur Messung der reversiblen Permeabilität bei etwa 10^6 Wechseln in der Sekunde wurde die in Fig. 2 dargestellte Anordnung benutzt. Die Schwingungen wurden durch Stoßerregung mittels tönender Funken hergestellt. An den Sekundärklemmen eines Induktoriums J liegt die Löschfunkenstrecke F (Fig. 2). Von F geht der Stoßkreis A aus. Dieser ist zur möglichsten Verringerung elektrostatischer Wirkungen symmetrisch gebaut. Er besteht aus den Kapazitäten (Leidener Flaschen) $C_1 = C_2 = 4000$ cm und der Selbstinduktivität $L_1 =$ 100 000 cm. Mit diesem Kreise ist durch L_2 der schwach gedämpfte Kreis B gekoppelt. B enthält $L_2 =$ ca. 50000, die Flaschen $C_3 =$ ca. 2000 cm und die aus drei Drahtwindungen bestehende Koppelungsspule L_3. An den Schwingungskreis B ist der Meßkreis D durch die drei Drahtwindungen L_4 extrem

lose gekoppelt. D enthält außer L_4 die aus Luftkondensatoren bestehende Kapazität $C = 2250$ cm und die variable Selbstinduktion L_5. Außerdem befinden sich in D noch die Schalter u_1 und u_2. Durch letzteren kann das Variometer und eine Wickelung des zu untersuchenden Ringes entweder an einen mit S bezeichneten Teil der Schaltung, welcher weiter unten beschrieben wird, angeschlossen oder aber in den Kreis D eingeschaltet werden. Durch Umlegen von u_1 endlich kann man D bzw. S in sich kurzschließen. Durch die aus wenigen Windungen bestehenden Spulen L_6 und L_7 ist an den Kreis D

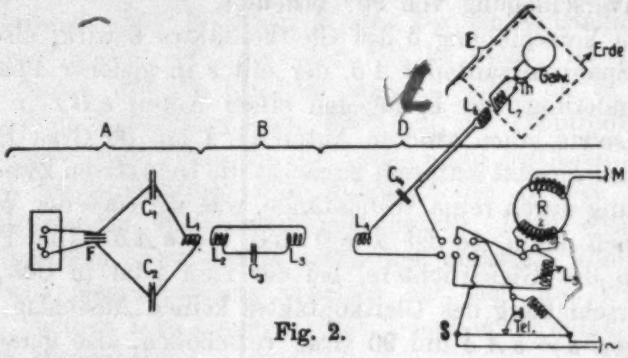


Fig. 2.

das Thermoelement *Th* gekoppelt, das mit dem Galvanometer *Galv* verbunden ist. Zur Vermeidung elektrostatischer Störungen ist der aus L_7, *Th* und *Galv* bestehende Kreis in einen aus Kupferdraht hergestellten, zur Erde abgeleiteten Käfig eingeschlossen. Der Kreis S besteht aus einer Brückenschaltung, mit der man die dem Einschalten des Ringes entsprechende Veränderung von L_5 bei Summerstrom bestimmen kann. Zur Magnetisierung und Entmagnetisierung des Ringes schließt sich an Wickelung 1 von R der Teil M an, der mit den Kreisen A und B der Fig. 1 vollständig identisch ist.

Die Resonanzstellung im Kreise D ohne R erhält man bei einer Selbstinduktion von 43100 cm. Die Wechselzahl des Meßstromes beträgt also, da $C_4 = 2250$ cm ist,

$$n = \frac{1}{\pi\sqrt{L\,C}} = 0{,}97 \cdot 10^6.$$

Benutzte Ringe.

Bei den Messungen sind zwei Eisendrahtringe benutzt worden. Der erste Ring besteht aus 240 Windungen Blumen-

draht vom Durchmesser $d_1 = 0{,}28$ mm. Der Gesamteisenquerschnitt beträgt also $q_1 = 0{,}147$ cm². Der äußere Durchmesser des Ringes ist 3,7 cm, der innere 2,2 cm. Der mittlere Umfang ist somit $l_1 = 9{,}26$ cm. Der Ring ist mit zwei Wickelungen 0,5 mm dicken Cu-Drahtes versehen. Die erste Wickelung hat $N_1 = 109$, die zweite $N_2 = 80$ Windungen.

Dieser Ring wurde zur Bestimmung von μ_r bei 50 und 630 Perioden benutzt. Bei $0{,}97 \cdot 10^6$ Wechseln erwies er sich als unbrauchbar. Denn die Selbstinduktion des Ringes wurde durch Wirbelströme von 235000 bei Summerstrom auf 72000 bei $0{,}97 \cdot 10^6$ Wechseln herabgemindert.

Dieses Verhältnis

$$\varkappa = \frac{235000}{72000} = 3{,}26$$

ergibt sich nach der Formel [1])

$$\varkappa = r\sqrt{\frac{\pi \lambda \mu n}{2}} \quad \text{zu } 2{,}81,$$

wenn man für μ seinen Wert bei langsamer Frequenz (p. 50) einsetzt und für die Leitfähigkeit λ den durch Messung eines 1 m langen Drahtstückes sich ergebenden Wert von $8{,}33 \cdot 10^{-5}$. n ist gleich $0{,}97 \cdot 10^6$ und

$$r = \frac{d_1}{2} = 0{,}14 \text{ mm}.$$

Da $\varkappa$ proportional mit r ist, eine Verminderung des Drahtradius also die Abnahme der Selbstinduktion verringert, wurde ein Drahtring aus oxydiertem Eisenhaardraht (von Hartmann & Braun) von $d_2 = 0{,}025$ mm Durchmesser hergestellt. [2])

Der Ring besteht aus 780 Windungen, besitzt also einen Eisenquerschnitt $q_2 = 3{,}83 \cdot 10^{-3}$ qcm. Der mittlere Durchmesser des Ringes ist 1,9 cm, sein mittlerer Umfang also $l_2 = 5{,}97$ cm. Auf dem Ring befindet sich eine Wickelung von $N_1' = 104$ Windungen 0,4 mm dicken Cu-Drahtes und zwei andere von je $N_2' = 181$ Windungen 0,2 mm dicken Kupferdrahtes. Diese letzten beiden Wickelungen sind parallel geschaltet und dienen zur Magnetisierung des Ringes durch Wechselstrom, während die erste zur Magnetisierung durch Gleichstrom dient.

1) J. Zenneck, Elektromagnetische Schwingungen, p. 203.

2) Über die Details der Herstellung des Ringes vergleiche man die Dissertation.

Magnetisierungskurven.

Die Magnetisierungskurven der Ringe sind in den Figg. 3 und 4 dargestellt und zwar mit dem Strome i als Abszisse, der Magnetisierung M als Ordinate. Bei dem Haardrahtringe ist die Korrektion wegen des nicht unerheblichen Anteils der Luft am gesamten Induktionsfluß (bis zu 15%) berücksichtigt. Über die Details der Messung und Berechnung vgl. die Dissertation.

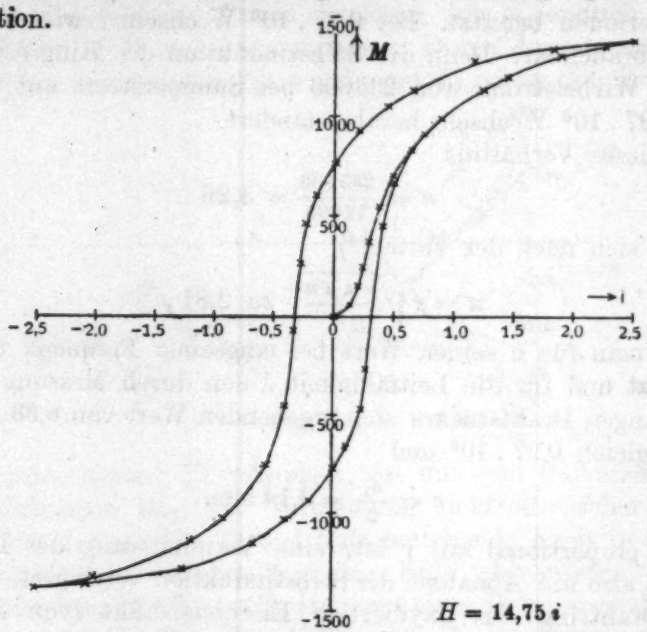


Fig. 3. Hysteresisschleife des Blumendrahtringes.

Aus der Kurve für den Haardrahtring ergibt sich die Sättigungsmagnetisierung $M_\infty = 1740$.

Kurven der reversiblen Permeabilität.[1])

Bei 50 und 630 Perioden wurde die reversible Permeabilität an dem Blumendrahtring mit der in Fig. 1 dargestellten Anordnung gemessen.

Der Wechselstrom war in beiden Fällen so klein, daß man an einem Amperemeter, an dem man noch 0,005 Amp. hätte wahrnehmen können, keinen Ausschlag bemerken konnte.

1) Die Dissertation enthält die vollständigen Messungsergebnisse in Tabellenform.

Fig. 5 zeigt die Resultate: *Die Kurven für 50 und 630 Perioden stimmen innerhalb der Meßfehler überein.*

Dasselbe Resultat ergaben die in Fig. 6 dargestellten Messungen am Haardrahtring für 680 und 10^6 Perioden.

Bei den Messungen mit dem Haardrahtring bei $0{,}97 \cdot 10^6$ Perioden/Sek. wurde für jeden Wert des Magnetisierungsstromes eine vollständige Resonanzkurve durch Veränderung von L_5

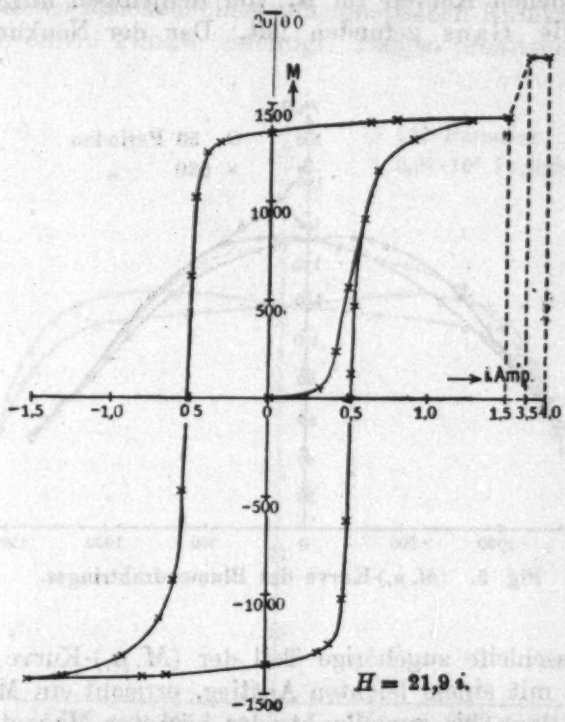


Fig. 4. Magnetisierungskurve des Haardrahtringes.

(Fig. 2) sowohl mit als auch ohne Ring aufgenommen und daraus die dem Einschalten des Ringes entsprechende Verschiebung der Resonanzstellung von L_5 bestimmt (Fig. 7). Sodann wurde bei dem gleichen Magnetisierungsstrom nach Umlegen von u_2 bei Summerstrom, die dem Einschalten des Ringes entsprechende Veränderung von L_5 bestimmt. *Auf diese Weise war also erreicht, daß die Unabhängigkeit von μ, von der Frequenz unbeeinflußt von allen Eichungen und ihren etwaigen Fehlern konstatiert wurde.*

Da in Fig. 5 bzw. 6 die Kurven der reversiblen Permeabilität bei 680 und 50 bzw. bei 680 und $0{,}97 \cdot 10^6$ Perioden innerhalb der im Mittel 1 Proz. betragenden Meßfehler übereinstimmen, so ergibt sich die *Unabhängigkeit der reversiblen Permeabilität von der Frequenz im Intervall von 50 bis zu ca. 10^6 Perioden pro Sekunde.*

An dieser Stelle möge noch auf eine Abweichung der hier gefundenen Kurven für μ_r von denjenigen hingewiesen werden, die Gans gefunden hat. Der der Neukurve der

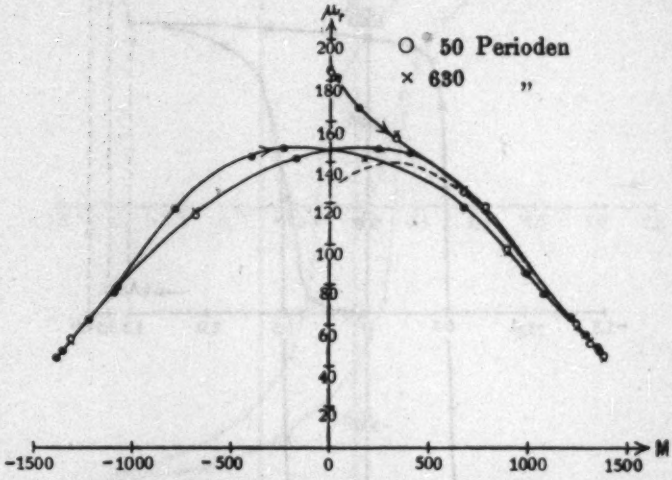


Fig. 5. (M, μ_r)-Kurve des Blumendrahtringes.

Hysteresisschleife zugehörige Teil der (M, μ_r)-Kurve beginnt bei Gans mit einem leichten Anstieg, erreicht ein Maximum und fällt dann bis zum Punkte der höchsten Magnetisierung. Der ungefähre Verlauf einer Gansschen Kurve ist in Fig. 5 gestrichelt angedeutet. Dagegen beginnt derselbe Teil der in dieser Arbeit gefundenen Kurven mit einem hohen Anfangswerte und nimmt dann von der Magnetisierung 0 bis zur höchsten Magnetisierung ständig ab. Die Erklärung hierfür ist wohl darin zu suchen, daß Gans seine Eisenzylinder nicht vollkommen entmagnetisiert hat. Er entmagnetisierte sie nämlich durch Kommutieren von Gleichstrom, während hier die Ringe durch ein gleichmäßig langsam bis völlig zu Null abfallendes Wechselfeld entmagnetisiert wurden.

Eigenfrequenz der Molekularmagnete.

Die vorstehenden Messungen haben ergeben, daß die reversible Permeabilität innerhalb der Fehlergrenzen völlig unabhängig von der Frequenz ist bis zu Frequenzen von $n = 0{,}97 \cdot 10^6$. Dieses Resultat ermöglicht es, eine untere Grenze für die Eigenschwingung der Molekularmagnete aufzustellen. Zu dem Behufe denke man sich die Mitten aller ungeordneten Molekeln eines unmagnetischen Kubikzentimeters Eisen in einem Punkte vereinigt. Das so erhaltene Strahlen-

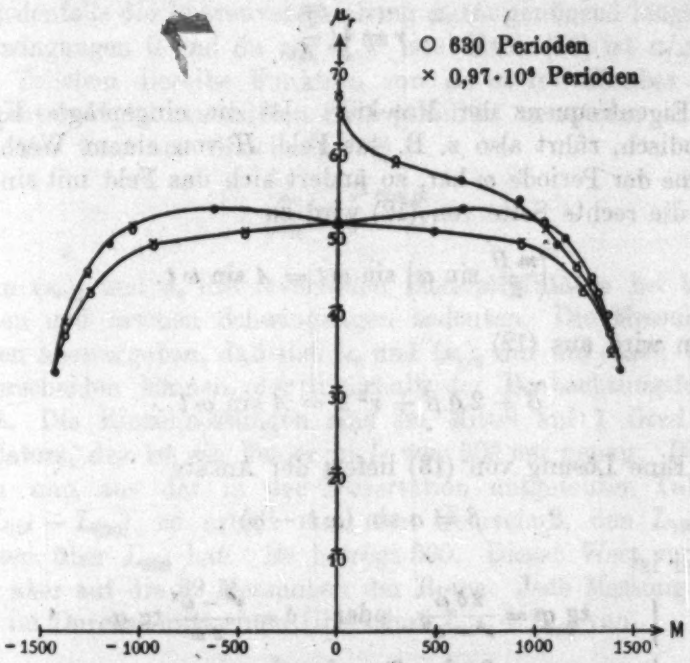


Fig. 6. (M, μ_r)-Kurve des Haardrahtringes.

bündel veranschaulicht dann die Verteilung der Richtungen der Molekeln eines Kubikzentimeters. Auf diese Anordnung wirke ein Magnetfeld H. Greift man nun einen Molekularmagneten heraus, der in der Ruhelage mit der Feldrichtung den Winkel α einschließt, so gilt für seine sehr kleinen Verdrehungen β die Gleichung

$$K\frac{\partial^2\beta}{\partial t^2} = -b\frac{\partial\beta}{\partial t} - D\beta + m \cdot H \cdot \sin\alpha,$$

oder

$$\frac{\partial^2 \beta}{\partial t^2} + 2\delta \frac{\partial \beta}{\partial t} + \nu^2 \beta = \frac{mH}{K} \sin \alpha. \tag{12}$$

In diesen Gleichungen bedeutet K das Trägheitsmoment, D die Direktionskraft und m das magnetische Moment des Molekularmagneten; b ist die die hemmende Kraft charakterisierende Größe;

$$\delta = \frac{b}{2K}$$

ist die Dämpfung,

$$\nu = \sqrt{\frac{D}{K}}$$

die Eigenfrequenz der Moleküle. Ist die eingeprägte Kraft periodisch, rührt also z. B. das Feld H von einem Wechselstrome der Periode ω her, so ändert sich das Feld mit $\sin \omega t$ und die rechte Seite von (12) wird zu

$$\left(\frac{mH}{K} \sin \alpha\right) \sin \omega t = A \sin \omega t.$$

Dann wird aus (12)

$$\ddot{\beta} + 2\delta \dot{\beta} + \nu^2 \beta = A \sin \omega t\,. \tag{13}$$

Eine Lösung von (13) liefert der Ansatz

$$\beta = a \sin (\omega t - \varphi)\,, \tag{14}$$

wobei ist

$$\left\{\begin{array}{l} \operatorname{tg} \varphi = \dfrac{2\delta\omega}{\nu^2 - \omega^2} \quad \text{oder} \quad \delta = \dfrac{\nu^2 - \omega^2}{2\omega} \operatorname{tg} \varphi \\ \text{und} \quad \mathfrak{d} = \dfrac{2\pi\delta}{\nu} = \dfrac{2\pi}{\nu} \cdot \dfrac{\nu^2 - \omega^2}{2\omega} \operatorname{tg} \varphi\,, \end{array}\right. \tag{15}$$

wobei $\mathfrak{d}$ das logarithmische Dekrement der freien Eigenschwingung.

Ist ω^2 sehr klein gegen ν^2, so folgt

$$\mathfrak{d} = \frac{\pi\nu}{\omega} \operatorname{tg} \varphi\,. \tag{15'}$$

Weiter ist in (14)

$$a = \frac{A \sin \varphi}{2\delta\omega}\,. \tag{16}$$

Die Elimination von δ aus (15) und (16) ergibt

$$\frac{a}{A} = \frac{\cos\varphi}{\nu^2 - \omega^2}. \tag{17}$$

Bezeichnen jetzt die Größen A, a, φ und ω mit dem Index 0 die entsprechenden Werte für langsame, die ohne Index die für sehr hohe Frequenzen, so ist

$$\left(\frac{a}{A}\right) : \left(\frac{a}{A}\right)_0 = \frac{\nu^2 \cos\varphi}{\nu^2 - \omega^2}, \tag{18}$$

da jedenfalls die Phasenverschiebung φ_0 für genügend langsame Schwingungen 0 und da $\omega_0^2 < \nu^2$ ist. Nach (18) ist a/A für alle Teilchen dieselbe Funktion von ω; es ist offenbar a/A proportional der reversiblen Suszeptibilität zu setzen.

Also folgt aus Gleichung (18)

$$\frac{\varkappa_r}{(\varkappa_r)_0} = \frac{\nu^2 \cos\varphi}{\nu^2 - \omega^2}, \tag{19}$$

wenn $(\varkappa_r)_0$ und $\varkappa_r$ die reversiblen Suszeptibilitäten bei langsamen und raschen Schwingungen bedeuten. Die Messungen haben aber ergeben, daß sich $\varkappa_r$ und $(\varkappa_r)_0$ nur um einen Wert unterscheiden können, der innerhalb der Beobachtungsfehler liegt. Die Einzelmessungen sind im Mittel auf 1 Grad des Variators, das ist ein Fehler in L von 200 cm genau. Bildet man nun aus der in der Dissertation mitgeteilten Tabelle $\Sigma (L_{10^\circ} - L_{330})$, so erhält man den Überschuß, den L_{10° im ganzen über L_{330} hat. Er beträgt 300. Dieser Wert verteilt sich aber auf die 39 Messungen der Reihe. Jede Messung hat also im Durchschnitt einen Überschuß $L_{10^\circ} - L_{330}$ von

$$\frac{300}{39} = 7{,}7.$$

Die zu der mittleren Magnetisierung gehörige Selbstinduktion ist rund 11000. Betrachtet man den Überschuß von 7,7 cm als eine reale Änderung von μ_r mit der Frequenz, so wird aus (19):

$$1{,}0007 > \frac{\nu^2 \cos\varphi}{\nu^2 - \omega^2}, \tag{20}$$

oder

$$\nu^2 > \frac{1{,}0007\,\omega^2}{1{,}0007 - \cos\varphi}. \tag{21}$$

Da die Wechselzahl gleich $0{,}97 \cdot 10^6$ ist, wird $\omega = 8{,}05 \cdot 10^6$ und

$$\omega^2 = 9{,}5 \cdot 10^{12} \,. \tag{22}$$

Vermöge (22) wird (21) zu

$$\nu^2 > \frac{1{,}0007 \cdot 9{,}5 \cdot 10^{12}}{1{,}0007 - \cos\varphi} \,. \tag{23}$$

Aus (23) kann man eine untere Grenze von ν bestimmen, sobald man φ kennt. φ läßt sich unabhängig vom Vorhergehenden durch Energiebetrachtungen bestimmen.

Zu dem Behufe ist es notwendig, die durch den Eisenring verursachte Dämpfung zu berechnen. Das geschieht mit Hilfe der in Fig. 7 dargestellten Resonanzkurven. Als Ordinaten

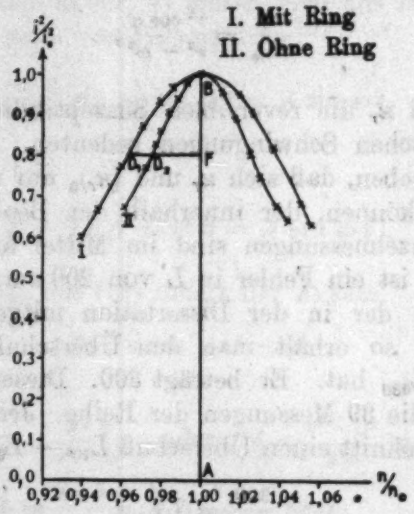


Fig. 7.

sind die Größen $(i/i_0)^2$, als Abszissen n/n_0 aufgetragen, wenn i_0 und n_0 die Stromstärke und die Schwingungszahl im Resonanzpunkte bedeuten. Zur Bestimmung[1]) des logarithmischen Dekrementes zieht man im Maximum der Kurve die Parallele AB zur Ordinatenachse (Fig. 7) und in einem beliebigen Punkte F

1) J. Zenneck, Elektromagnetische Schwingungen, p. 592ff.

von AB eine Parallele zur Abszissenachse, die die Kurven I und II in D_1 und D_2 schneidet. Dann bestimmt sich das logarithmische Dekrement nach folgender Formel

$$\mathfrak{d} = 2\pi \cdot FD\sqrt{\frac{FA}{FB}}. \tag{24}$$

Aus den beiden Kurven bestimmen sich die logarithmischen Dekremente nach (24) zu

$$\mathfrak{d}_1 = 0{,}465 \quad \text{und} \quad \mathfrak{d}_2 = 0{,}315.$$

Die durch das Eisen hervorgerufene Dämpfnng ist dann

$$\mathfrak{d} = \mathfrak{d}_1 - \mathfrak{d}_2 = 0{,}15 .$$

Da das durch die Joulesche Wärme hervorgerufene Dekrement[1]) gleich 0,004 ist, kann $\mathfrak{d} = 0{,}15$ als allein von der Ummagnetisierung des Eisens herrührend betrachtet werden.

Infolgedessen gilt für das Verhältnis zweier aufeinanderfolgenden Amplituden a_1 und a_2 einer freien Eigenschwingung der Molekularmagnete

$$\frac{a_1}{a_2} = e^{\mathfrak{d}}$$

und für das Verhältnis ihrer Energien

$$\left(\frac{a_1}{a_2}\right)^2 = e^{2\mathfrak{d}} = 1 + \frac{\Delta E}{E}, \tag{25}$$

wo ΔE die Energieabnahme ist. Aus (25) folgt

$$2\mathfrak{d} = 0{,}3 = \lg 1{,}35 = \lg\left(1 + \frac{\Delta E}{E}\right),$$

oder

$$\frac{\Delta E}{E} = 0{,}35. \tag{26}$$

Eine entsprechende Energiemenge ist offenbar bei einer erzwungenen Schwingung aufzuwenden, um die Amplitude konstant zu halten.

Ist nun M das magnetische Moment des Ringes, dH die Feldänderung während der Zeit dt, so ist die während eines Cyklus aufgewandte Magnetisierungsarbeit nach Warburg[2])

$$\int dA = -\int M dH.$$

---

1) Berechnung vgl. Diss. p. 29.

2) E. Warburg, Wied. Ann. 13. p. 141. 1881.

Nun ist

$$H = H_0 + H' \cdot \sin \omega t ,$$

wo H_0 das konstante Feld und H' die Amplitude des veränderlichen Feldes bedeutet. Ferner ist

$$M = M_0 + M' \sin (\omega t - \varphi),$$

wo M' die Amplitude des veränderlichen Teiles von M ist. Also wird

$$\int d A = - \int M' H' \sin (\omega t - \varphi) \cdot \cos (\omega t) \cdot d (\omega t)$$

und

$$\Delta E = \int_0^T d A = - M' H' \int_0^{2\pi} \sin (x - \varphi) \cos x \, d x = \pi M' H' \sin \varphi .$$

oder

$$\Delta E = \pi \cdot \varkappa_r H'^2 \sin \varphi = \pi \varkappa_r \left(\frac{4 \pi N i}{l} \right)^2 \sin \varphi , \tag{27}$$

wo i die Stromstärke, N die Windungszahl der Magnetisierungswickelung und l der mittlere Umfang des Ringes ist. Andererseits ist die Gesamtenergie E gleich der magnetischen Energie im Moment des Strommaximums, also gleich

$$E = \frac{L i^2}{2} , \tag{28}$$

wo L die Selbstinduktion des gesamten Stromkreises ist. Vermöge (27) und (28) wird aus (26)

$$\frac{\Delta E}{E} = 0{,}35 = \frac{\pi \cdot \varkappa_r \cdot (4 \pi N)^2}{L l^2} \sin \varphi ,$$

und

$$\sin \varphi = \frac{0{,}35}{\pi} \cdot \frac{l^2 L}{\varkappa_r \cdot (4 \pi N)^2} . \tag{29}$$

Nun ist $L = 43100$, $N = 181$ und $l = 5{,}97$ und

$$\varkappa_r = \frac{66 - 1}{4 \pi} ,$$

Diese Werte ergeben nach (29)

$$\sin \varphi = 0{,}63 \cdot 10^{-2} \quad \text{und} \quad \cos \varphi = 0{,}99998 .$$

Setzt man diesen Wert in (23) ein, so erhält man

(30) $$\nu^2 > 1{,}32 \cdot 10^{16} \quad \text{und} \quad \nu > 1{,}15 \cdot 10^8 .$$

Mit diesem Werte von ν ergibt sich nach (15′)

(31) $$\mathfrak{d} = \frac{\pi \nu}{\omega} \operatorname{tg} \varphi \geqq 0{,}748 .$$

Diese Werte dürften jedenfalls der Größenordnung nach richtig sein, obwohl in der Rechnung die eingeprägte Kraft als ungedämpfte Sinusschwingung vorausgesetzt ist, während in Wirklichkeit die durch Stoßerregung erzeugten Wellen gedämpft sind.

$\nu_{\text{min.}}$ läßt sich auch noch molekulartheoretisch bestimmen, wie Arkadiew[1]) gezeigt hat. Es ist

$$\nu^2 = \frac{D}{K},$$

wo D die molekulare Direktionskraft und K das molekulare Trägheitsmoment bedeutet. Zur Berechnung von D betrachten

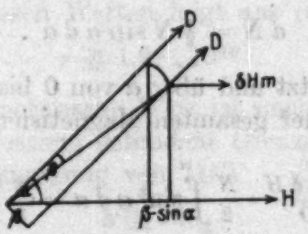


Fig. 8.

wir einen Molekularmagneten, der mit der Richtung des Feldes H den Winkel α einschließt und durch eine Änderung δH des Feldes um den sehr kleinen Winkel β abgelenkt wird; dann ist die Kraft, die den Magneten in seine ursprüngliche Lage zurückzudrehen sucht, gleich $D.\beta$ (Fig. 8).

---

1) W. Arkadiew, Physik. Zeitschr. 14. p. 928. 1913. Die dort definierte magnetische Leitfähigkeit ϱ steht mit φ in der Beziehung: $\varrho = \varkappa \omega \sin \varphi$. Hieraus folgt für $\omega = 1{,}6 \cdot 10^{10}$ und $\varrho = 3 \cdot 10^{10}$ und $\varkappa = (86 - 1)/4\pi$ für $\sin \varphi$ der Wert: $\sin \varphi = 0{,}28$, ein für die höhere Frequenz durchaus wahrscheinlicher Wert.

Ihr wird durch die Kraft, die die Feldänderung auf den Molekularmagneten ausübt, also durch $m \cdot \delta H \cdot \sin \alpha$ das Gleichgewicht gehalten. Also ist

$$D \cdot \beta = m \cdot \delta H \cdot \sin \alpha \ . \tag{32}$$

Die von einem Molekularmagnet herrührende Änderung der in Richtung von H fallenden Komponente der Magnetisierung ist dann

$$\delta (m \cos \alpha) = -m \sin \alpha \, \delta \alpha = m \cdot \sin \alpha \cdot \beta \ ,$$

da ja die Verdrehung vorher β genannt ist. Die von dN gleichgerichteten Molekeln verursachte Änderung ist also

$$\delta (dM) = dN \cdot m \cdot \sin \alpha \cdot \beta \ . \tag{33}$$

Führt man den Wert von β aus (32) in (33) ein, so wird

$$\delta (dM) = \frac{m^2 \cdot \delta H}{D} \cdot \sin^2 \alpha \cdot dN. \tag{34}$$

Ist die Zahl der Molekeln in 1 ccm gleich N, so ist die Zahl der im Winkelraume zwischen α und $d\alpha$ gelegenen Molekeln gleich

$$dN = \tfrac{1}{2} N \sin \alpha \, d\alpha \ . \tag{35}$$

(35) in (34) eingesetzt und über α von 0 bis π integriert ergibt für die Änderung der gesamten Magnetisierung

$$\delta M = \frac{m^2 \cdot \delta H}{D} \cdot \frac{N}{2} \int_0^{\pi} \sin^3 \alpha \, d\alpha = \frac{2}{3} \frac{m^2 \cdot \delta H \cdot N}{D},$$

oder

$$D \cdot \frac{\delta M}{\delta H} = D \cdot \varkappa_r = \frac{2}{3} m_s^2 N. \tag{36}$$

Nun ist aber

$$m \cdot N = M_\infty \ ,$$

wo M_∞ die Sättigungsmagnetisierung bedeutet. Also wird aus (36)

$$D = \frac{2}{3} \frac{M_\infty^2}{\varkappa_r \cdot N} \ . \tag{37}$$

Ist nun m die Masse und $2r$ die maximale Länge einer Molekel, so wird das maximal mögliche Trägheitsmoment

$$K \leqq \mathfrak{m} r^2 . \tag{38}$$

Aus (37) und (38) folgt

$$\nu^2 \geqq \frac{D}{K} = \frac{2}{3}\frac{M_\infty^2}{\varkappa_r N \mathfrak{m} r^2} = \frac{2}{3}\frac{M_\infty^2}{\varkappa_r \delta r^2}, \tag{39}$$

wenn δ die Dichte des Eisens ist. Es ist also

$$\nu \geqq \frac{M_\infty}{r}\sqrt{\frac{2}{3\varkappa_r \delta}}. \tag{40}$$

M_∞ ist gleich 1740, $\varkappa_r = 65/4\pi$ und δ gleich 8. r bestimmt sich folgendermaßen: Da in 1 Mol oder 56 gr Fe $62 \cdot 10^{22}$ Molekeln vorhanden sind, ist die Zahl der Molekeln in 1 ccm oder 8 gr Fe

$$N = \frac{62}{56} \cdot 8 \cdot 10^{22} = 8{,}85 \cdot 10^{22}.$$

Für jede Molekel ist also ein Würfelraum von

$$\frac{10^{-22}}{8{,}85}\ \text{ccm},$$

oder der Kantenlänge

$$2r = \sqrt[3]{\frac{10^{-22}}{8{,}85}} = 0{,}224 \cdot 10^{-7}\ \text{cm}$$

verfügbar. Mit diesen Werten folgt aus (40)

$$\nu \geqq 1{,}97 \cdot 10^{10}.$$

Dieser molekulartheoretische Wert ist noch ca. 170mal größer als die nach der Messung gefundene Grenze. Mit diesem Wert von ν ist unter Benutzung von (15')

$$\mathfrak{d} \geqq 126.$$

Da das Dekrement sehr groß ist, sind Resonanzphänomene nicht zu erwarten.

Zusammenfassung.

1. Die in der Arbeit dargelegten Messungen ergaben innerhalb der Meßfehler die Unabhängigkeit der reversiblen Permeabilität von der Frequenz bis zu rund 10^6 Perioden/Sek.

2. Dieses Ergebnis wurde dazu benutzt, eine untere Grenze für die Eigenschwingungen der Molekularmagnete zu bestimmen, welche sich zu $\nu > 1{,}15 \cdot 10^8$ ergab, während sie sich molekulartheoretisch zu $\nu > 1{,}97 \cdot 10^{10}$ berechnete. Bei Wechselzahen dieser Größenordnung ist eine Abnahme der reversiblen Permeabilität zu erwarten. Eine solche Abnahme fand Arka-

diew[1]) bei Messungen mit sehr kurzen elektrischen Wellen. Bei Wellenlängen zwischen 70 und 1 cm stellte er eine Abnahme der Permeabilität von ca. 90 bis fast auf 1 fest. Eine Wiederholung der Messungen Arkadiews an dem hier verwendeten Eisenmaterial ist in Vorbereitung.

8. Schließlich ergab die vorliegende Untersuchung noch die auf p. 50 besprochene Abweichung der hier gefundenen Kurven der reversiblen Permeabilität von den Kurven, die Gans gemessen hat.

1) W. Arkadiew, Physik. Zeitschr. 14. p. 561. 1913. Aus der Gestalt seiner Kurven berechnet W. Arkadiew die Eigenfrequenz zu $\nu = 1{,}6 \cdot 10^{10}$ entsprechend einer Wellenlänge von 5,9 cm, also in guter Übereinstimmung mit obiger molekularer Berechnung.

(Eingegangen 30. November 1917.)

4. *Über ein stabiles Kristallgitter. Berichtigung und Nachtrag;* von *R. Schachenmeier.*

Durch Hrn. Geh. Rat W. Wien werde ich gütigst auf einen von Hrn. Dr. Reichenbächer entdeckten Irrtum aufmerksam gemacht, der sich in meiner unter obigem Titel erschienenen Arbeit[1]) auf p. 94 befindet. Darnach ergibt der Ausdruck (106), wenn das Integral zwischen den Grenzen 0 und ∞ genommen wird, nicht (107). Der Fehler rührt daher, daß in dem Ansatz (104) für die Energiedichte ein falscher Wert eingesetzt wurde. Der richtige Wert für die Energiedichte lautet[2]):

$$(1) \qquad \frac{4\pi ch}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \cdot \qquad \text{[anstatt (104)]}$$

Statt (105) ist dann zu setzen

$$(2) \qquad u_\lambda = \frac{4\pi ch}{3\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \qquad \text{[anstatt (105)]}$$

und statt (106)

$$(3) \qquad H = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} u_\lambda \, d\lambda = \frac{4\pi ch}{3} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{d\lambda}{\lambda^5 \left(e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1\right)} \cdot \qquad \text{[anstatt (106)]}$$

Wenn nunmehr die Integration auf das Intervall $(0, \infty)$ ausgedehnt wird, so folgt aus (106) der Ausdruck

$$(4) \qquad H = \frac{1{,}0823 \cdot 24 \cdot \pi k^4 T^4}{3 c^3 h^3} = \frac{27{,}2\, k^4 T^4}{c^3 h^3} \cdot \qquad \text{[anstatt (107)]}$$

Darnach ist nur noch in (107) und (111) der Zahlenfaktor 54,43 durch 27,2 zu ersetzen, ferner p. 94 Zeile 4 von

1) Ann. d. Phys. 58. p. 79ff. 1917.

2) Vgl. z. B. Enzykl. d. math. Wiss. V, 23: W. Wien, Theorie der Strahlung, Formel (2a) und (13).

unten anstatt „Funktion e_1“ zu setzen „Funktion u_1“, um den Fehler zu beheben.

Die auf p. 95 an diese Formel (107) geknüpften Folgerungen mögen hier etwas ausführlicher wiederholt werden: Die in dem Raumgitter sozusagen eingeschlossene Gravitationsstrahlung übt einen Strahlungsdruck aus, dem das Gleichgewicht gehalten wird von den Newtonschen Anziehungskräften zwischen den Atomen, einem etwa vorhandenen äußeren Druck (z. B. der Atmosphäre) und einem Druck, den man der Wärmebewegung der Atome (bzw. der Elementarmassen des Gitters) zuschreiben kann. Uns interessiert hier nur der letztere. Bei einer Temperaturerhöhung wird nicht nur die Gitterkonstante λ zunehmen, sondern auch die Amplitude dieser Atomschwingungen. Wir betrachten nun nur die beiden Grenzfälle, einmal wo der Zuwachs von λ gegenüber dem der Amplitude verschwindet, das andere Mal, wo umgekehrt die Zunahme von λ allein in Betracht kommt.

Im ersten Fall sei A die Amplitude, also die Energie eines mit der Frequenz n schwingenden Atoms:

$$bA^2 = \frac{hn}{e^{\frac{hn}{kT}} - 1} = \varepsilon, \tag{5}$$

wo b ein Proportionalitätsfaktor und k, h die Boltzmannsche bzw. Plancksche Konstante ist. Entspricht dem Temperaturzuwachs dT die Zunahme dA, so ist

$$dA = \frac{\frac{d\varepsilon}{dT}}{2bA} \cdot dT. \tag{6}$$

Nun ist $d\varepsilon / dT$ proportional der spezifischen Wärme c_v bei konstantem Volumen, also wenn b' ein neuer Proportionalitätsfaktor:

$$dA = b' c_v dT. \tag{7}$$

Da die Zunahme von λ gegenüber dA nicht in Betracht kommen soll, so ist dA proportional der gesamten Längenänderung $a dT$, wenn a der Ausdehnungskoeffizient ist:

$$dA = b'' a dT. \tag{8}$$

Aus (8) und (7) folgt

$$a = \frac{b'}{b''} c_v = b''' c_v, \tag{9}$$

was mit dem Grüneisenschen Satze übereinstimmt, wonach der Ausdehnungskoeffizient proportional der spezifischen Wärme sein soll, wenigstens in Intervallen, wo $A = \sqrt{\frac{a}{b}}$ als konstant betrachtet werden kann.

Der zweite Fall wird angenähert verwirklicht werden von Körpern, bei denen die Wärmebewegung der Atome nur geringe Amplitude hat, also insbesondere von Körpern mit hohem Atomgewicht und hohem Schmelzpunkt. Immerhin darf auch für solche l. c. p. 93 Zeile 2 v. u. nicht einfach $l = \bar{N}\lambda$ gesetzt werden, sondern $l = \bar{N}(\lambda + 2A)$. Daher wird (101) $l = CT + C'$, wo $C' = 2\bar{N}A$, woraus dann (103) folgt. Diese Formel gilt nur als Grenzfall für hohe Temperaturen.

Der Wert des Ausdehnungskoeffizienten wird l. c. folgendermaßen abgeschätzt: Nach (4) nimmt bei der Temperaturerhöhung T die Energiedichte H der Gravitationswellen zu um

$$dH = \frac{4 \cdot 27{,}2 \cdot k^4 T^3}{c^3 h^3} dT \,. \tag{10}$$

Der Zuwachs $l \,.\, dH$ muß gleich sein der bei der Längenänderung dl geleisteten Arbeit

$$p\, dl \,, \tag{11}$$

wo p der von den Atomen infolge ihrer Wärmebewegung ausgeübte Druck ist. Der letztere kann wohl gleich dem Drucke des mit der festen Phase koexistierenden Dampfes gesetzt werden. Bedenkt man, daß viele Körper im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur keine merkliche Verdampfung zeigen bis herab zu Drucken von 0,00001 mm Hg, so wird Gleichsetzung von p mit diesen tiefsten Drucken bei ihnen wohl ungefähr der Wirklichkeit entsprechen. In Dynen/cm² ist dann $p \sim 10^{-2}$ in (11) einzusetzen (nicht $p = 1$, wie l. c. p. 95, Zeile 15, fälschlich angegeben; in (111) u. folg. ist trotzdem das richtige p eingesetzt). Wird ein Würfel von der Kantenlänge $l = 1$ betrachtet, so muß somit nach (11) und (10):

$$\left[\frac{dl}{dT}\right]_{l=1} = 4 \cdot 27{,}2 \cdot 10^2 \cdot \frac{k^4 T^3}{c^3 h^3} \tag{12}$$

sein. Da

$$\left[\frac{dl}{dT}\right]_{l=1} = a \tag{13}$$

der Ausdehnungskoeffizient ist, so folgt unter Berücksichtigung von

$$(14)\qquad \begin{cases} k = 1{,}847 \,.\, 10^{-16} \\ h = 6{,}55 \,.\, 10^{-27} \\ c = 3 \,.\, 10^{10} \\ T \sim 3 \,.\, 10^{2}. \end{cases}$$

seine Größenordnung zu

$$(15)\qquad \alpha \sim 10^{-5} \,.$$

Dies stimmt mit den experimentellen Werten zahlreicher regulär kristallisierender Substanzen, bei denen die gemachte Annahme über den Dampfdruck erfüllt sein kann, z. B. mancher Metalle, überein.

Es sei noch bemerkt, daß p. 2 und in (11) die Einführung des einheitlichen Druckes p nicht streng zulässig ist. Statt dessen ist mit den Atomschwingungen selbst zu rechnen etwa in der Art, wie sie von Debye[1]) angegeben worden ist. Die bei ihm rein phänomenologisch eingeführten Konstanten würden dann eine anschauliche, reale Bedeutung gewinnen.

Der Ausdehnungskoeffizient α geht gemäß (12) mit T^3 nach 0. Indessen weist das Experiment auch auf Ausnahmen von dieser Regel hin. Die Bemerkung l. c. p. 96, Zeile 6 u. 7, „ebenfalls in Übereinstimmung mit dem bis jetzt vorhandenen experimentellen Material" ist daher zu berichtigen in „ebenfalls in Übereinstimmung mit einem Teil des bis jetzt vorhandenen experimentellen Materials".

Schließlich ist noch l. c. p. 90 in (82) der durch Druckfehler entstellte Wert von J zu ersetzen durch $J = 4{,}19 \,.\, 10^{7}$. Dieser richtige Wert ist in den betreffenden Rechnungen p. 90, 91 auch wirklich benutzt.

---

1) P. Debye, „Zustandsgleichung und Quantenhypothese". Math. Vorles. a. d. Univers. Göttingen. VI. Teubner 1914.

Im Felde, November 1917.

(Eingegangen 27. November 1917.)

5. *Über die optischen Konstanten und die Strahlungsgesetze der Kohle*[1]; von

Hermann Senftleben u. Elisabeth Benedict.

Die Strahlungsgesetze der Kohle sind infolge der Bedeutung, die die Kohle durch ihre Verwendung in den verschiedensten Lichtquellen hat, in den letzten Jahren mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Die Gesamtstrahlung der Kohle schreitet nach Untersuchungen von O. Lummer[2]) proportional der 4. Potenz der absoluten Temperatur fort; hieraus wurde von ihm, auch gestützt auf frühere Messungen, der Schluß gezogen, daß die Kohle wie ein grauer Körper strahlt, d. h. bei jeder Temperatur dieselbe Energie*verteilung* besitzt wie ein schwarzer Körper der gleichen Temperatur. In der gleichen Form wurde das Gesamtstrahlungsgesetz von E. P. Hyde[3]) aufgestellt. Aus diesem Gesetze lassen sich noch keine weiteren Folgerungen über das optische Verhalten der Kohle ziehen. Die Aussage der grauen Strahlung besagt zwar, daß das Absorptionsvermögen einen konstanten, von Wellenlänge und Temperatur unabhängigen Wert besitzt; jedoch kann dies naturgemäß nicht im ganzen Spektrum gelten, sondern nur angenähert in den Spektralgebieten, in denen — bei den für die Untersuchungen benutzten Temperaturen — gerade der Hauptanteil der ausgestrahlten Energie liegt.

Um eingehenderen Aufschluß über das optische Verhalten der Kohle zu gewinnen, haben wir Bestimmungen des Brechungsquotienten und Absorptionskoeffizienten vorgenommen. Aus den Ergebnissen dieser Messungen konnten wir die Strahlungseigenschaften der Kohle ermitteln, sowohl hinsichtlich ihrer Gesamtstrahlung wie ihrer spektralen Energieverteilung.

1) Vorgetragen in der Sitzung der Schles. Ges. für vaterl. Kultur am 13. Juli 1917.

2) O. Lummer, Verflüssigung der Kohle und Herstellung der Sonnentemperatur. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1914. p. 39.

3) E. P. Hyde, Astrophys. Journ. 36. p. 89—132. 1912.

Im Anschluß an diese für die reine Kohle geltenden Untersuchungen haben wir die Strahlungseigenschaften von „präparierter" Kohle (Graphit) behandelt, da diese häufig bei Glühlampenfäden Verwendung findet und auch die Kohle des positiven Kraters der Bogenlampe die Strahlungseigenschaften der präparierten Kohle zu besitzen scheint.

Von den verschiedenen vorliegenden Methoden zur Bestimmung der optischen Konstanten[1]) eines Körpers kamen nur die auf Messungen im reflektierten Lichte beruhenden in Frage, da es trotz vielfacher Bemühungen mehrerer Firmen nicht gelang, einen durchsichtigen Dünnschliff von dem zu untersuchenden Kohlematerial herzustellen. Als solches diente Bogenlampenkohle, die besonders rein[2]) hergestellt war und die sich bis auf 0,07 Proz. Aschegehalt als rein erwiesen hat. Aus dieser Kohle wurden zur Untersuchung kleine Spiegel von ca. 1 cm Durchmesser hergestellt und im eigenen Pulver auf Hochglanz poliert.[3])

Die Theorie der benutzten Methode rührt von P. Drude her; sie beruht bekanntlich auf der Tatsache, daß linear polarisiertes Licht bei der Reflexion an einem absorbierenden Medium elliptisch polarisiert wird und die optischen Konstanten des Mediums aus Lage und Form der Schwingungsellipse bestimmbar sind. Für den Brechungsquotienten n und den Absorptionskoeffizienten $n \cdot \varkappa$ ergeben sich nach P. Drude[4]) folgende Formeln:

$$n = S \cdot \cos Q \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\sin^2 \varphi}{S^2}\right); \quad n \cdot \varkappa = S \sin Q \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\sin^2 \varphi}{S^2}\right);$$

wobei $\operatorname{tg} Q = \sin \Delta \cdot \operatorname{tg} 2\psi$; $\cos P = \cos \Delta \cdot \sin 2\psi$;

$$S = \operatorname{tg} \frac{P}{2} \cdot \sin \varphi \cdot \operatorname{tg} \varphi \text{ ist};$$

hierbei ist φ der Einfallswinkel, Δ die Phasendifferenz der parallel und senkrecht zur Einfallsebene schwingenden Komponenten des reflektierten Lichtes und ψ das Azimut der

1) Unter den optischen Konstanten eines Körpers sind im folgenden immer der Brechungsquotient n und der Absorptionskoeffizient $n \cdot \varkappa$ zu verstehen.

2) Anläßlich der bereits erwähnten Untersuchungen von O. Lummer, l. c. p. 110.

3) Bei Voigt & Hochgesang, Göttingen.

4) P. Drude, Ann. d. Phys. 39. p. 481. 1890.

wiederhergestellten Polarisation, d. h. der Winkel zwischen Einfallsebene und Polarisationsebene des reflektierten Lichtes, wenn dieses durch Aufhebung der Phasendifferenz der beiden Komponenten (etwa mit Hilfe eines Babinetschen Kompensators) wieder linear polarisiert gemacht worden ist. Die Messungen dieser Größen wurden an einem im hiesigen Physikalischen Institut befindlichen, seinerzeit von Lummer-Kynast[1]) eigens für derartige Messungen konstruierten Apparate ausgeführt, der mit allen erdenklichen Feinheiten der Justierungs- und Meßmöglichkeiten, besonders mit einem vorzüglichen Babinetschen Kompensator, ausgestattet ist.

Als Lichtquelle diente eine Quarzglas-Quecksilberlampe oder eine Bogenlampe. Das untersuchte Spektralgebiet reichte von 0,486 μ bis 0,623 μ. Die Grenzen weiter zu ziehen, war nicht möglich, da infolge des geringen Reflexionsvermögens der Kohle dann die Helligkeit zu gering und damit die Einstellungen zu unsicher wurden.

Die Justierung des Apparates und die Ausführung der Messungen ist in früheren Arbeiten[2]) häufig beschrieben worden, und es braucht daher hier nicht näher auf sie eingegangen zu werden.

Die Ergebnisse der Messungen[3]) sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Tab. I enthält eine Reihe von Werten, die bei verschiedenen Einfallswinkeln gemessen sind. Was die Genauigkeit der Messungen betrifft, so betragen die *größten* Abweichungen vom Mittelwerte bei den Messungen von 2ψ bis 4 Proz., bei denen von Δ bis 5 Proz. Doch wurden die Messungen so gehäuft, daß die maximale Abweichung vom Mittelwerte bei den Werten von n 1,6 Proz., bei denen von $n \cdot \varkappa$ 3 Proz. betrug.

Tab. II enthält die Mittelwerte sämtlicher Messungen.

---

1) O. Lummer u. R. Kynast, Ann. d. Phys. 22. p. 721. 1907.

2) Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik, Bd. II. p. 895. — O. Lummer u. R. Kynast, l. c.

3) Für gelegentliche Hilfeleistungen bei diesen Messungen möchten wir auch an dieser Stelle Fräulein stud. phil. Dlugosch unseren besten Dank aussprechen.

Tabelle I.

Wellenlänge λ	Einfallswinkel φ	Phasendifferenz Δ	Doppeltes Azimut d. wiederhergest. Polaris. 2ψ	Brechungsquotient n	Absorptionskoeffiz. $n \cdot \varkappa$	Reflexionsvermögen R
	58° 40′	128° 18′	29° 10′	1,93	0,69	14,8%
0,436 μ	64° 40′	84° 12′	24° 15′	1,87	0,66	13,7
	66°	77°	25° 17′	1,90	0,68	14,3
	58° 40′	131°	28° 38′	1,97	0,67	15,0
0,492 μ	64° 40′	85° 30′	23° 22′	1,90	0,64	13,8
	66°	79° 30′	23° 56′	1,94	0,67	14,7
	58° 40′	132°	29° 12′	1,99	0,68	15,4
0,546 μ	64° 40′	87° 36′	22° 44′	1,93	0,64	14,2
	66°	80° 50′	23° 28′	1,97	0,67	15,0
	59° 4′	128° 30′	27° 47′	1,96	0,66	14,8
0,578 μ	64° 40′	89° 48′	22° 36′	1,96	0,65	14,7
	66°	82° 15′	23° 9′	1,99	0,64	15,2
	58° 40′	131° 42′	28° 30′	1,98	0,66	15,0
0,623 μ	64° 40′	93°	21° 44′	2,00	0,64	15,0
	66°	85°	22° 33′	2,03	0,68	15,8

Tabelle II.

Wellenlänge λ	Brechungsquotient n	Absorptionskoeffizient $n \cdot \varkappa$	Reflexionsvermögen R
0,436 μ	1,90	0,68	14,3%
0,492 μ	1,94	0,66	14,5
0,546 μ	1,96	0,66	14,9
0,578 μ	1,97	0,65	14,9
0,623 μ	2,00	0,66	15,3

In beiden Tabellen enthält die letzte Spalte das nach der Beerschen Formel

$$R = \frac{(n-1)^2 + (n \cdot \varkappa)^2}{(n+1)^2 + (n \cdot \varkappa)^2}$$

berechnete Reflexionsvermögen. Die Werte desselben zeigen einen zwar äußerst kleinen, aber doch bei der Häufung der Messungen wohl als reell zu bezeichnenden Gang mit der Wellenlänge.

Zum Vergleich haben wir gleichzeitig das Reflexionsvermögen auf direktem photometrischem Wege gemessen. Hierbei wurde in einem König-Martensschen Spektral-

photometer[1]) die Helligkeit eines Nernstfadens gemessen, dessen Licht unter sehr kleinem Einfallswinkel einerseits an dem zu untersuchenden Kohlespiegel, andererseits an einem Silberspiegel von bekanntem Reflexionsvermögen reflektiert wurde. Nach dieser Methode ergab sich für sehr gut polierte Kohlespiegel ein Reflexionsvermögen von 9 Proz., also ein erheblich niedrigerer Wert als nach der Drudeschen Methode. Kohlespiegel, deren weniger gute Politur bereits mit bloßem Auge erkennbar war, ergaben auf die direkte photometrische Methode noch kleinere Werte des Reflexionsvermögens, während für dieselben Spiegel die Schwankungen des aus n und $n \cdot \varkappa$ bestimmten Reflexionsvermögens erheblich kleiner waren. So betrug das Reflexionsvermögen eines sehr schlecht polierten Spiegels, nach der photometrischen Methode bestimmt, nur 2 Proz., während sich aus den optischen Konstanten ein Wert von 11,5 Proz. ergab, der also nicht so stark von den an den besten Spiegeln gemessenen Werten abwich. Hieraus folgt einerseits, daß in diesem Falle den nach der photometrischen Methode gewonnenen Werten des Reflexionsvermögens infolge ihrer großen Schwankung mit der Politur wenig Wert beizulegen ist, andererseits, daß der aus den optischen Konstanten bestimmte Wert des Reflexionsvermögens dem wahren nahe liegen wird, da eine noch höhere Politur als die von uns erreichte wohl kaum eine wesentliche Erhöhung des Reflexionsvermögens bewirkt hätte.[2])

Um festzustellen, in welcher Weise sich der bereits oben erwähnte Gang des Reflexionsvermögens mit der Wellenlänge im ultraroten Spektralgebiete fortsetzt, war eine Untersuchung der Kohle in diesem Gebiete nötig. Zwar liegen bereits von Aschkinass[3]) Reflexionsmessungen im Ultraroten an verschiedenen Kohlesorten vor, doch schien es uns nicht angängig, diese Werte ohne weiteres auf die von uns benutzte reine Kohle zu übertragen. Die im folgenden besprochenen Messungen an der Kohle wurden von Fräulein Dr. Schubert

1) F. F. Martens u. F. Grünbaum, Ann. d. Phys. 12. p. 984. 1903.

2) Nach unseren Erfahrungen über die Politur halten wir eine geringe Erhöhung des Brechungsquotienten und damit des Reflexionsvermögens nicht für ausgeschlossen, die jedoch auf die nachfolgenden Berechnungen keinen wesentlichen Einfluß ausüben kann.

3) E. Aschkinass, Ann. d. Phys. 18. p. 373. 1905.

ausgeführt, die zurzeit im hiesigen Institut mit Reflexionsmessungen im Ultraroten beschäftigt ist.[1]) Auch an dieser Stelle möchten wir ihr für die liebenswürdige Bereitwilligkeit, mit der sie sich dieser Aufgabe auf unsere Bitte hin unterzog, unseren herzlichen Dank aussprechen. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Fig. 1 enthalten (oooo).

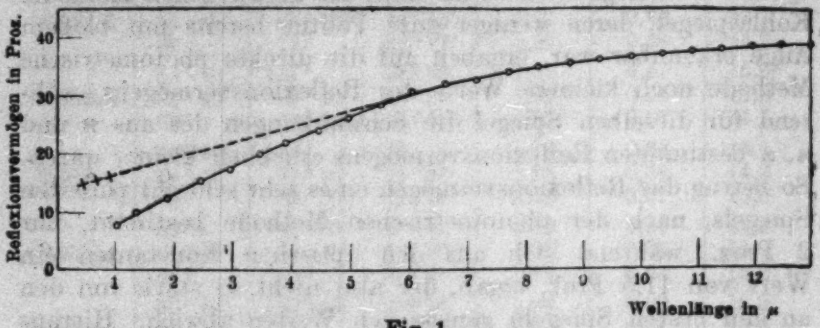


Fig. 1.

In der Figur sind gleichzeitig die Werte unserer Messungen im sichtbaren Spektrum eingetragen (++++). Man sieht sofort, daß diese Werte mit den anderen nicht in Einklang zu bringen sind. Dies rührt daher, daß die von Fräulein Schubert verwendete Meßmethode im wesentlichen dieselbe ist, wie die von uns im sichtbaren Spektrum benutzte photometrische Methode, also auch von der Politur abhängige Werte ergibt. Zu je größeren Wellenlängen man aber fortschreitet, um so geringer werden im Verhältnis zu ihnen die Unebenheiten der Oberfläche. Diese wird also für eine genügend große Wellenlänge als ideal poliert anzusehen sein. Um diese Wellenlänge festlegen zu können, untersuchte Fräulein Schubert auf unsere Bitte hin zwei verschieden gut polierte Kohlespiegel, deren photometrisch gemessenes Reflexionsvermögen sich im sichtbaren Spektrum wie 4 : 1 verhielt, bezüglich ihres Reflexionsvermögens im Ultraroten. Die Messungen ergaben, daß in dem an das sichtbare Spektralgebiet sich anschließenden Teil des ultraroten Spektrums das Verhältnis des Reflexionsvermögens der beiden Spiegel das gleiche ist wie im Sichtbaren, mit zunehmender Wellenlänge aber immer kleiner wird

1) M. Schubert, Diss. Breslau 1915, und C. Schaefer u. M. Schubert, Ann. d. Phys. 50. p. 283. 1916.

und zwischen 6 μ und 7 μ den Wert 1 annimmt. Bei dieser Wellenlänge übt also die Politur keinen Einfluß mehr aus, und die von dieser Wellenlänge ab gemessenen Werte können daher als die richtigen Absolutwerte des Reflexionsvermögens gelten. Um den Verlauf des Reflexionsvermögens endgültig festzulegen, haben wir die im sichtbaren Spektrum gemessenen Punkte mit den von 6 μ ab gemessenen verbunden, was in Fig. 1 durch die gestrichelte Kurve angedeutet ist. Hierin ist keine Willkür zu erblicken, da etwaige dazwischen liegende Reflexionsmaxima oder -minima auch in der gemessenen, von der Politur beeinflußten Kurve hätten hervortreten müssen. Die endgültigen Werte des Reflexionsvermögens der Kohle bei den verschiedenen Wellenlängen sind in Tab. III enthalten.

Tabelle III.

Wellenlänge in μ	Reflexionsvermögen in %	Wellenlänge in μ	Reflexionsvermögen in %
0,436	14,3	5,0	27,6
0,492	14,5	6,0	30,3
0,546	14,9	7,0	32,8
0,578	14,9	8,0	34,7
0,623	15,3	9,0	36,2
1,0	16,5	10,0	37,3
2,0	19,3	11,0	38,3
3,0	22,0	12,0	39,1
4,0	24,8	13,0	39,7

Unter der Annahme, daß die optischen Konstanten der Kohle keine Abhängigkeit von der Temperatur zeigen — diese Annahme wird sich später als berechtigt erweisen —, haben wir aus den oben angeführten Ergebnissen die Strahlungsgesetze der Kohle ermitteln können. Durch Verbindung des Kirchhoffschen und Planckschen Strahlungsgesetzes erhält man für das Emissionsvermögen $\varepsilon_{\lambda T}$ eines Körpers bei der Temperatur T und der Wellenlänge λ die Beziehung:

$$(1) \qquad \varepsilon_{\lambda T} = A_{\lambda T} \cdot c_1 \cdot \lambda^{-5} \frac{1}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1},$$

wo $A_{\lambda T}$ das Absorptionsvermögen, c_1 und c_2 Konstanten sind.

Da für einen undurchsichtigen Körper zwischen dem Absorptionsvermögen $A_{\lambda T}$ und dem Reflexionsvermögen $R_{\lambda T}$ die Beziehung besteht:

$$A_{\lambda T} + R_{\lambda T} = 1,$$

so konnte aus den oben angegebenen Werten des Reflexionsvermögens das Absorptionsvermögen der Kohle ermittelt werden. Bei den für die meisten Fälle in Betracht kommenden Temperaturen liegt der Hauptanteil der Strahlungsenergie in dem kurzwelligen Teil des ultraroten Spektrums, in welchem (vgl. Fig. 1) das Reflexions- und damit auch das Absorptionsvermögen einen annähernd geradlinigen Anstieg mit der Wellenlänge zeigt. Wir können also für das Absorptionsvermögen die Gleichung ansetzen:

$$A_{\lambda T} = a \cdot \lambda + b \tag{2}$$

wo a und b aus Tab. III zu bestimmende Konstanten sind. Aus Gleichung (1) und (2) folgt als Spektralgleichung der Kohle:

$$\varepsilon_{\lambda T} = a \cdot c_1 \cdot \lambda^{-4} \cdot \frac{1}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} + b \cdot c_1 \lambda^{-5} \frac{1}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} . \tag{3}$$

Um das Gesamtstrahlungsgesetz der Kohle zu erhalten, ist Gleichung (3) über das Wellenlängengebiet von $\lambda = 0$ bis $\lambda = \infty$ zu integrieren. Es ist also die Gesamtstrahlung:

$$J = \int_0^\infty \varepsilon_{\lambda T} d\lambda = a c_1 \int_0^\infty \frac{\lambda^{-4}}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} d\lambda + b c_1 \int_0^\infty \frac{\lambda^{-5}}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} d\lambda .$$

Das zweite Integral J_2 der rechten Seite der Gleichung ergibt nach M. Planck[1]):

$$J_2 = 6 b \cdot c_1 \frac{T^4}{c_2^4} \cdot 1{,}0823 .$$

Für das erste Integral J_1 erhält man:

$$J_1 = a \cdot c_1 \int_0^\infty \frac{\lambda^{-4} d\lambda}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} = a c_1 \int_0^\infty \lambda^{-4} \left\{ e^{-\frac{c_2}{\lambda T}} + e^{-\frac{2c_2}{\lambda T}} + e^{-\frac{3c_2}{\lambda T}} + \ldots \right\} d\lambda .$$

1) M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. Leipzig 1913. p. 165.

Durch partielle Integration der einzelnen Summanden ergibt sich:

$$J_1 = 2\,a\,c_1\,\frac{T^3}{c_2^3}\left\{1 + \frac{1}{2^3} + \frac{1}{3^3} + \ldots\right\},$$

$$J_1 = 2\,a\,c_1 \cdot \frac{T^3}{c_2^3} \cdot 1{,}1975.$$

Folglich:

$$J = J_1 + J_2 = 2{,}3950 \cdot \frac{a\,c_1}{c_2^3} \cdot T^3 + 6{,}4938 \cdot \frac{b \cdot c_1}{c_2^4} \cdot T^4.$$

Setzt man

$$2{,}3950 \cdot \frac{a\,c_1}{c_2^3} = m \quad \text{und} \quad 6{,}4938 \cdot \frac{b \cdot c_1}{c_2^4} \cdot = n,$$

so nimmt das Gesamtstrahlungsgesetz der Kohle die Form an:

(4) $$J = m \cdot T^3 + n \cdot T^4.$$

Da die experimentellen Untersuchungen, die zur Prüfung dieser Gleichung herangezogen werden können, sich nur teilweise auf reine Kohle beziehen, teilweise aber auch auf sogenannte präparierte Kohle, haben wir auch für diese das Gesamtstrahlungsgesetz ermittelt, zumal da auch Untersuchungen von O. Lummer und H. Kohn[1]) darauf schließen lassen, daß der positive Krater der Bogenlampe die Strahlungseigenschaften der präparierten Kohle besitzt.

Da der positive Krater der Bogenlampe sich beim Brennen in Graphit[2]) umsetzt, und die Kohle durch das Präparieren einen graphitähnlichen Überzug erhält, so war anzunehmen, daß die Strahlungseigenschaften der präparierten Kohle durch das optische Verhalten des Graphits bestimmt sind. Messungen des Reflexionsvermögens des Graphits liegen für das sichtbare[3]) und ultrarote[4]) Spektrum vor. Analog dem Vorgehen bei der reinen Kohle haben wir auch hier die im Sichtbaren gemessenen Werte mit den im Ultraroten[5]) bestimmten

1) O. Lummer u. H. Kohn, Jahresber. d. Schles. Ges. f. Vaterländ. Kultur, Breslau 1915.

2) O. Lummer l. c. p. 113.

3) H. v. Wartenberg, Verh. d. D. Physik. Ges. 12. p. 105. 1910.

4) W. W. Coblentz, Bull. Bur. of Stand. 7. p. 197. 1911.

5) Da Coblentz angibt, daß von 5 μ an die Einflüsse der Oberfläche verschiedener von ihm untersuchter Stücke auszuschalten sind, so haben wir seine Werte erst von dieser Wellenlänge an benutzt und mit denen von Wartenberg kombiniert.

zu einer Kurve ergänzt, die ebenfalls in den für die Strahlungsmessungen im wesentlichen in Betracht kommenden Gebieten geradlinig ansteigt. Das Gesetz der spektralen Energieverteilung wie der Gesamtstrahlung muß daher für den Graphit, abgesehen von den Konstanten a und b, dieselbe Form haben wie für die reine Kohle (Gleichung 4). Die Werte der Konstanten sind: für die Kohle $a = -279$, $b = 0{,}864$; für den Graphit $a = -312{,}2$, $b = 0{,}651$. Hieraus folgen für die Kohle: $m = -8{,}31 \cdot 10^{-3}$, $n = 4{,}85 \cdot 10^{-5}$; für den Graphit: $m = -9{,}302 \cdot 10^{-3}$, $n = 3{,}653 \cdot 10^{-5}$. [1]) Bei der Berechnung dieser Konstanten wurde für c_2 der Wert 1,44 cm-grad benutzt; der hierzu infolge des Zusammenhangs mit den universellen Konstanten h und k gehörige Wert von c_1 ist

$$3{,}72 \cdot 10^{-5} \frac{\text{erg} \cdot \text{cm}^2}{\text{sec}} .$$

Wie bereits im Anfang erwähnt, haben die bisher ausgeführten Bestimmungen der Gesamtstrahlung zu dem Ergebnis geführt, daß sowohl die reine wie die präparierte Kohle wie ein grauer Körper strahlt, d. h. bei jeder Temperatur dieselbe Energieverteilung besitzt wie ein schwarzer Körper der gleichen Temperatur, also auch die Gesamtstrahlung proportional der 4. Potenz der Temperatur fortschreitet. Daß dies nicht in Strenge zutreffen kann, geht bereits aus den oben angeführten Messungsergebnissen und den am Graphit angestellten Untersuchungen von Wartenberg und Coblentz hervor, denn die graue Strahlung hätte ein konstantes Reflexions- und damit Absorptionsvermögen erfordert. Durch die oben erhaltene Gleichung für das Gesamtstrahlungsgesetz ist es nun möglich, den Einfluß der doch immerhin recht beträchtlichen Variation des Reflexionsvermögens mit der Wellenlänge auf die Gesamtstrahlung festzustellen. Wie man aus Gleichung (4) erkennt, ist dieser Einfluß durch das Verhältnis der Größe des ersten Gliedes zu der des zweiten bestimmt, und graue Strahlung ist mit der obigen Form des Gesamtstrahlungsgesetzes nur dann verträglich, wenn $mT^3 \ll nT^4$ oder $m \ll nT$ ist, eine Beziehung, die bei den vorliegenden Werten von m und n um so besser

1) Den Werten für den Graphit ist infolge ihrer Bestimmung aus den Messungen verschiedener Beobachter an ganz verschiedenem Material nicht dieselbe Sicherheit beizulegen wie den Werten für die Kohle.

erfüllt ist, zu je höheren Temperaturen man fortschreitet. Bei genügend hohen Temperaturen wird also die Strahlung der Kohle und des Graphits sich der eines grauen Strahlers mehr und mehr nähern. Um zu entscheiden, wie groß die Abweichungen in verschiedenen Temperaturgebieten sind, haben wir zunächst hypothetisch, der grauen Strahlung entsprechend, die Gesamtstrahlung gleich $\mu . T^4$ gesetzt. Durch Verbindung mit Gleichung (4) folgt dann: $\mu T^4 = m . T^3 + n T^4$, wo μ, da $m \neq 0$ ist, eine Funktion der Temperatur ist, und zwar ist:

(5) $$\mu = \frac{m}{T} + n.$$

Graue Strahlung würde einen konstanten Wert von μ erfordern, und in dem Unterschied der für verschiedene Temperaturen berechneten Werte von μ wird sich also zeigen, wie weit sich der Einfluß der Variation des Reflexionsvermögens bei Gesamtstrahlungsmessungen bemerkbar macht. In der Tab. IV sind die Werte von μ nach Gleichung (5) berechnet

Tabelle IV.

Temperatur (abs.)	Kohle		Graphit	
	$\mu . 10^5$	„Wirksames" Absorptionsvermögen[1])	$\mu . 10^5$	„Wirksames" Absorptionsvermögen[1])
1000°	4,02	71,8%	2,72	48,6%
1100°	4,10	73,2	2,81	50,2
1200°	4,16	74,3	2,88	51,5
1300°	4,21	75,2	2,94	52,5
1400°	4,26	76,0	2,99	53,4
1500°	4,30	76,8	3,03	54,1
1600°	4,33	77,4	3,07	54,9
1700°	4,36	77,9	3,11	55,5
1800°	4,39	78,4	3,14	56,1
1900°	4,41	78,8	3,16	56,5
2000°	4,43	79,2	3,19	57,0
2100°	4,45	79,5	3,21	57,3
2200°	4,47	79,8	3,23	57,7
2300°	4,49	80,2	3,25	58,0
2400°	4,50	80,4	3,27	58,4
2500°	4,52	80,7	3,28	58,6
3000°	4,57	81,6	3,34	59,7
3500°	4,61	82,3	3,39	60,5
4000°	4,64	82,9	3,42	61,1
4500°	4,67	83,4	3,45	61,6

1) Vgl. p. 13.

und bei verschiedenen Temperaturen sowohl für die reine wie für die präparierte Kohle angegeben.

Man sieht, daß die Werte von μ in größeren Temperatur-Intervallen ziemlich stark variieren, daß aber bei kleineren Intervallen μ annähernd konstant ist, d. h. in diesen kleinen Intervallen die Gesamtstrahlung als proportional der 4. Potenz der Temperatur fortschreitend angesehen werden kann. Was im besonderen die von Lummer an präparierter Kohle vorgenommenen Bestimmungen des Gesamtstrahlungsgesetzes betrifft, so bewegen sich die Temperaturen in einem Intervall, in welchem die Schwankungen von μ den Meßfehlern gegenüber noch nicht wesentlich hervortreten, so daß also μ als eine Konstante erscheinen konnte.

Das hier gefundene Resultat, daß trotz der Änderung des Absorptionsvermögens mit der Wellenlänge doch die Gesamtstrahlung innerhalb kleiner Temperaturintervalle annähernd mit der 4. Potenz der Temperatur fortschreitet, war insofern wahrscheinlich gewesen, als verschiedene auf diese Annahme gegründete Temperaturbestimmungen und andere Untersuchungen[1]) zu richtigen Resultaten geführt haben.

Nach den neuesten derartigen Untersuchungen von H. Kohn[2]) ergibt sich als Wert der Konstanten des Gesamtstrahlungsgesetzes der (als grau strahlend vorausgesetzten) Kohle bei 1700° abs. für reine Kohle $\mu = 4{,}44 \cdot 10^{-5}$ für präpararierte Kohle $\mu = 3{,}015 \cdot 10^{-5}$, während die aus unseren Berechnungen folgenden Werte (vgl. Tab. V) $\mu_{(\text{rein})} = 4{,}36 \cdot 10^{-5}$ und $\mu_{(\text{präp.})} = 3{,}11 \cdot 10^{-5}$ sind. Nach den Untersuchungen von O. Lummer[3]) ergibt sich für $\mu_{(\text{präp.})}$ der Wert $3{,}085 \cdot 10^{-5}$. Die Übereinstimmung der auf gänzlich verschiedenen Wegen gewonnenen Werte ist gleichzeitig ein Beweis dafür, daß das Reflexionsvermögen der Kohle unabhängig von der Temperatur ist, da die Werte von H. Kohn und von O. Lummer an glühender Kohle gemessen sind, die unsrigen dagegen aus Reflexionsmessungen an Kohlenspiegeln bei Zimmertemperatur gewonnen sind.

Für das Fehlen einer Temperaturabhängigkeit des Reflexions- bez. Absorptionsvermögens sprechen auch Bestimmungen desselben, die wir selbst an glühenden Kohlefäden

1) E. Benedict, Diss. Breslau 1915.
2) H. Kohn, Ann. d. Phys. 53. p. 320. 1917.
3) l. c.

vorgenommen haben. Zu diesem Zwecke maßen wir in einem optischen Pyrometer nach Holborn-Kurlbaum die schwarze Temperatur von Glühlampenfäden, deren wahre Temperatur nach anderen Methoden[1]) ermittelt wurde. Aus der schwarzen und wahren Temperatur wurde das Absorptionsvermögen und damit das Reflexionsvermögen der Kohle bestimmt. Es ergaben sich Werte, die von derselben Größenordnung sind wie die an der kalten Kohle gemessenen. Ganz exakte Werte zu erhalten, war unmöglich, da die wenn auch sehr kleinen Meßfehler bei Bestimmung der schwarzen Temperatur in dem Werte des Absorptionsvermögens zu große Änderungen hervorrufen.

Zwischen dem Absorptionsvermögen A eines grau strahlenden Körpers, der Konstanten μ seines Gesamtstrahlungsgesetzes und der Konstanten σ desselben Gesetzes beim schwarzen Körper[2]) besteht die einfache Beziehung:

$$\mu = \sigma \,.\, A \,.$$

Es ist also möglich, für jede Temperatur und ein je nach der Meßgenauigkeit größeres oder kleineres Intervall in ihrer Umgebung die Kohle als grau zu betrachten und aus dem zu dem mittleren Temperaturwert gehörigen μ das für dies Temperaturintervall „wirksame" Absorptionsvermögen zu berechnen. Für die Temperaturen von 1900°—4500° enthält Tab. IV die Werte dieses „wirksamen" Absorptionsvermögens für reine Kohle und Graphit.[3])

---

1) Nach O. Lummer (l. c.) kann die wahre Temperatur der in Glühlampen leuchtenden Fäden aus dem Wattverbrauch bestimmt werden unter der kürzlich wieder durch Messungen von F. Conrad (Diss. Breslau 1917) bestätigten Annahme, daß die gesamte zugeführte elektrische Energie in Strahlung umgesetzt wird. Die von Lummer gemachten Angaben beziehen sich auf präparierte Kohlefäden. Für die Temperaturbestimmungen sind von uns die Gesamtstrahlungsgesetze in der oben angegebenen Form benutzt worden.

2) Aus den p. 10 angegebenen Werten der Konstanten c_1 und c_2 folgt für σ der Wert $5{,}6 \,.\, 10^{-5} \cdot \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{grad}^4}$.

3) Nach den Messungen von O. Lummer beträgt das Absorptionsvermögen der präparierten Kohle zwischen 1300° und 1700° 54 Proz., steht also in guter Übereinstimmung mit den in der Tabelle IV angegebenen Werten. Bei der Bogenlampe, also bei einer Temperatur von 4200°, ergab sich nach Messungen von O. Lummer und H. Kohn als

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die vorliegende Arbeit enthält Bestimmungen des Brechungsquotienten n und des Absorptionskoeffizienten $n \cdot \varkappa$ der Kohle im sichtbaren Teil des Spektrums. Die nur wenig mit der Wellenlänge variierenden Werte betragen bei $\lambda = 0{,}546\ \mu$ $n = 1{,}96$, $n\varkappa = 0{,}66$. Hieraus folgt das Reflexionsvermögen der Kohle zu 14,9 Proz. für $\lambda = 0{,}546\ \mu$.

Aus diesen und im ultraroten Spektralgebiete ausgeführten Messungen des Reflexionsvermögens werden die Strahlungseigenschaften der Kohle ermittelt.

Außer den für reine Kohle geltenden Strahlungsgesetzen werden auf Grund von Messungen des Reflexionsvermögens von H. v. Wartenberg und W. W. Coblentz in analoger Weise die Strahlungsgesetze für präparierte Kohle (Graphit) aufgestellt, die sich nur durch den numerischen Wert der Konstanten von denen der reinen Kohle unterscheiden.

Die Form des Gesamtstrahlungsgesetzes beider Kohlearten wird im Anschluß an auf gänzlich anderem Wege gewonnene experimentelle Ergebnisse anderer Autoren diskutiert und ergibt auch in numerischer Beziehung gute Übereinstimmung mit ihnen.

Wert des Absorptionsvermögens ca. 52 Proz. Die sich hier zeigende größere Abweichung von den Werten in Tab. IV ist erklärlich, wenn man bedenkt, daß diese Werte durch Kombination von Messungen verschiedener Beobachter an ganz verschiedenem Material gewonnen sind.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität,
im Oktober 1917.

(Eingegangen 25. Oktober 1917.)

6. *Zu Hrn. Epsteins Bemerkungen über das Nernstsche Theorem;* *von Max B. Weinstein.*

Hr. P. S. Epstein[1]) hat gegen die Ausführungen in meiner ersten Mitteilung über das Nernstsche Theorem und die Wärmeausdehnung fester Stoffe[2]) einen Einwand erhoben, zu dem ich mir folgendes zu bemerken gestatte. Die von mir in meinen Aufsätzen über die Zustandsgleichung der festen Stoffe zusammengestellten Erfahrungen deuten zum weitaus größten Teil darauf hin[3]), daß der Ausdehnungskoeffizient im absoluten Nullpunkt der Temperatur nicht Null sein könnte. Da allgemein behauptet worden war, daß das Nernstsche Theorem das Nullwerden dieser Größe verlange, habe ich zunächst angegeben, wie der Plancksche Ausdruck dieses Theorems zu fassen sein würde, wenn die theoretische Notwendigkeit des Verschwindens des Ausdehnungskoeffizienten vermieden werden soll. Demgemäß ist erst allgemein geschrieben

$$S = \int_0^{\vartheta} \frac{J c_p}{\vartheta} d\vartheta + P$$

und Wert darauf gelegt, daß $\partial P/\partial p$ für $\vartheta = 0$ nicht Null zu sein brauche. Über P selbst ist dadurch nichts bestimmt. Es mag bei $\vartheta = 0$ Null sein, und so berührt Hrn. Epsteins Einwand meine Ableitung nicht. Indessen scheint mir der Einwand auch sonst nicht ganz zutreffend. Wenn P bei $\vartheta = 0$ von Null verschieden angenommen wird, so soll es prinzipiell möglich sein, nachdem man auf einer Fläche $S =$ Konst. also adiabatisch, zur Temperatur $\vartheta = 0$ gelangt ist, weiter bei $\vartheta = 0$ und adiabatisch zu einer der Flächen $S =$ Konst. gelangen können mit kleinerer Entropie als die Ausgangsentropie. Ich

1) Paul S. Epstein, Ann. d. Phys. 53. p. 76. 1917.

2) Max B. Weinstein, Ann. d. Phys. 52. p. 218. 1917.

3) Max B. Weinstein, Ann. d. Phys. 51. p. 465. 1916; 52. p. 203. 1917; 52. p. 506. 1917.

weiß nicht wie bei homogenen Stoffen ein umkehrbarer Prozeß adiabatisch und zugleich isothermisch mit einem faßbaren Ergebnis soll durchgeführt werden können. Handelt es sich um einen einfachen homogenen Körper, so ist ja für $dQ = 0$ und $d\vartheta = 0$ sowohl $dv = 0$ als $dp = 0$, ob $\vartheta = 0$ das $dS = 0$ und damit $dQ = 0$ einschließt oder nicht. Bleibt aber nur, wie sonst, der erste Teil des Gesamtprozesses, die adiabatische Bewegung zu $\vartheta = 0$ als möglich, so besteht zweifellos kein Widerspruch gegen den zweiten Hauptsatz und auch nicht gegen die Unerreichbarkeit von $\vartheta = 0$. Übrigens habe ich mittlerweile nachgewiesen[1]), daß auch Nernsts eigener Ausdruck seines Theorems nicht $(\partial v/\partial\vartheta)_{\vartheta=0} = 0$ verlangt, sondern streng bestehen bleibt, auch wenn $(\partial v/\partial\vartheta)_{\vartheta=0}$ von Null verschieden ist. Weder sagt die Annahme für die Entropie etwas bestimmtes über die Wärmeausdehnung im absoluten Nullpunkt, noch die für die Wärmeausdehnung im absoluten Nullpunkt etwas Bestimmtes über die Entropie aus, soweit das Nernstsche Theorem in Betracht kommt. Dieses wichtige Theorem besteht unabhängig davon, ob $\partial p/\partial\vartheta$ und $\partial v/\partial\vartheta$ im Nullpunkt der Temperatur Null sind oder nicht. Auf den Nachweis dafür kam es mir allein an, und der steht also mit Hrn. Epsteins Einwendung in keiner Verbindung. Was aber wohl geschehen muß, ist eine Untersuchung über das, was im absoluten Nullpunkt der Temperatur überhaupt theoretisch — denn hier kann es sich ja nur um Theorie handeln — möglich ist, da alle Formeln doch so geartet sein sollten, daß sie für negative ϑ ihren Sinn verlieren, also Beschreibung von Vorgängen nur nach *einer* Seite, der der positiven ϑ, zulassen, sofern wenigstens man im Rahmen der reinen Thermodynamik bleibt und von den bekannten Annahmen von Einstein und Nernst aus der Nullenergie noch absieht. Eine solche Untersuchung hoffe ich bald vorlegen zu können.

1) Max B. Weinstein, Ann. d. Phys. 53. p. 47. 1917.

(Eingegangen 21. Dezember 1917.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Arthur Pfeiffer, Wetzlar 0

Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1906.

Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen und für wissenschaftliche Zwecke.

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

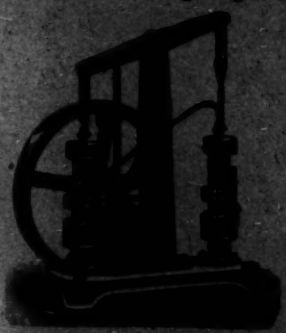
System Pfeiffer, D.R.P. — System Gaede, D.R.P. angemeldet

Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

Neukonstruktionen nach Angabe.

Vakummeter n. Reiff, mit direkter Ablesung, D.R.P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen, D.R.P. **Rotierende Öl-Luftpumpen, D.R.P.**



Alle Arten von Luftpumpen:

Trockene rotierende Luftpumpen,

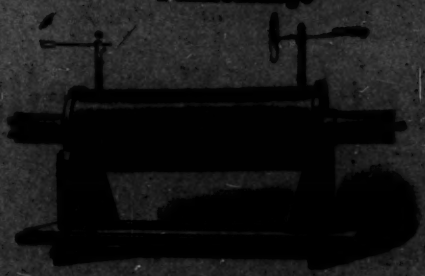
Trockene Schieberluftpumpen,

Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

Kompressionsluftpumpen.

Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 m/m Funkenlänge

Eingetragene Fabrik-Marke



Induktoren mit Demonstrationsschaltung.

Alle Nebenapparate.

Listen und Verzeichnisse

Inhalt.

Seite

1. J. Stark, M. Göricke u. M. Arndt. Ermittlung des Trägers des kontinuierlichen Spektrums der Wasserstoff-Kanalstrahlen . 81
2. J. Stark. Erfahrung und Bohrsche Theorie der Wasserstoffspektren 111
3. Hermann Weyl. Zur Gravitationstheorie 117
4. L. Vegard und H. Schjelderup. Die Kristallstruktur der Alaune und die Rolle des Kristallwassers 146

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: Würzburg, Pleicherring 8.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren tunlichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

1917. № 18.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 54.

1. *Ermittlung des Trägers des kontinuierlichen Spektrums der Wasserstoff-Kanalstrahlen;* von *J. Stark, M. Görcke u. M. Arndt.*

Inhalt: 1. Aufgabe. — 2. Methoden. — 3. Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Spektrum. — 4. Ultraviolettes Spektrum der Stickstoff- und Sauerstoff-Kanalstrahlen. — 5. Spektrum von Wasserstoff-Kanalstrahlen in Sauerstoff. — 6. Spektrum von Stickstoff-Kanalstrahlen in Wasserstoff. — 7. Vorkommen des ultravioletten kontinuierlichen H-Spektrums. — 8. Ergebnisse und Folgerungen.

1. *Aufgabe.* — Wasserstoff-Kanalstrahlen[1]) bringen ein intensives kontinuierliches bis weit in das Ultraviolett reichendes Spektrum zur Emission. Diese Erscheinung ist an sich interessant und für die Quantentheorie der Wasserstoffspektren von entscheidender Bedeutung.

Zu seiner Auffindung führte folgende Überlegung. Das positive Wasserstoffatomion[2]) besitzt ein Spektrum scharfer Frequenzen, das bekannte Serienspektrum des Wasserstoffs; ebenso ist dem neutralen Wasserstoffatom wahrscheinlich[3]) das zweite ultraviolette Schumannsche Wasserstoffspektrum scharfer Linien zuzuweisen. Man kann darum vermuten, daß das in einer Umwandlung begriffene Quantenpaar H-Atomion-Elektron, mag es in ein positives H-Atomion oder in ein neutrales H-Atom übergehen, weder das Linienspektrum des H-Atomions noch dasjenige des H-Atoms besitzt, sondern ein ihm eigentümliches Spektrum und zwar ein kontinuierliches, weil die rücktreibenden Kräfte auf seine Schwingungszentren entlang der Reihe der Umwandlungsphasen kontinuierlich sich ändern. Ist dies richtig, so darf man erwarten, daß H-Kanalstrahlen ein kontinuierliches Spektrum zur Emission bringen,

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 52. p. 255. 1917.

2) Literatur: J. Stark, Bericht über die Träger der Spektren der chemischen Elemente. Jahrb. d. Rad. u. El. 14. p. 189. 1917.

3) J. Stark, Ann. d. Phys. 52. p. 259. 1917.

da ja in ihnen bei geeignetem Gasdruck zahlreiche neutrale H-Quantenpaare[1]), die in Umwandlung begriffen sind, vorkommen.

Wenn nun auch diese Erwartung durch die Erfahrung bestätigt wurde, so braucht doch die ihr zugrunde liegende Vermutung nicht richtig zu sein, die Vermutung, daß der Träger des kontinuierlichen Spektrums der Wasserstoff-Kanalstrahlen das sich umwandelnde Quantenpaar H-Atomion-Elektron (H-Quantenpaar) sei. Außer diesem sind vor einer entscheidenden Untersuchung noch andere Träger in Betracht zu ziehen. So liegt vor allem die Vermutung nahe, daß die Träger und Zentren des kontinuierlichen Spektrums der H-Kanalstrahlen die sekundären Kathodenstrahlen sind, welche von seiten neutraler H-Strahlen oder gestoßener ruhender H-Atome bei Zusammenstößen zwischen Kanalstrahlen und ruhenden Gasmolekülen zur Emission gebracht werden. Gemäß der elektromagnetischen Theorie müssen ja diese sekundären Kathodenstrahlen während der Zeitdauer ihrer Beschleunigung Strahlung emittieren und gemäß der Unordnung der Stöße muß deren Spektrum kontinuierlich sein.

Gegenüber diesen Möglichkeiten war es Aufgabe der vorliegenden Untersuchung, durch geeignete Versuche den Träger des kontinuierlichen Spektrums der H-Kanalstrahlen eindeutig festzustellen.

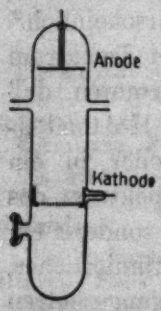


Fig. 1.

2. *Methoden.* — Für einen Teil unserer Beobachtungen wurde eine Röhre von dem aus der Fig. 1 ersichtlichen Bau verwendet. Ihre Elektroden waren aus Aluminium; der Boden der napfartigen Kathode war so dicht wie möglich mit 1 mm weiten Löchern versehen. Hinter ihr in 2,5 cm Abstand war ein mit einer Quarzplatte verschlossenes Seitenrohr angebracht. Gleichachsig mit ihm stand das Spaltrohr des Spektrographen; die Lichtemission des Kanalstrahlenbündels wurde also in einer Achse senkrecht zu derjenigen des Kanalstrahlenbündels beobachtet.

Für einen anderen Teil unserer Beobachtungen wurde die in Fig. 2 dargestellte Röhre verwendet. Für ihren Bau

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 49. p. 188. 1916.

war die Absicht maßgebend, die Kanalstrahlen in einem Raum (Emissionsraum) verlaufen und Lichtemission anregen zu lassen, dessen Gas verschieden war von dem Gas des Raumes (Stromraum), in dem die Kanalstrahlen vor der Kathode erzeugt wurden, also etwa H-Kanalstrahlen in Sauerstoff verlaufen zu lassen. Zu diesem Zweck wurde zwischen den Strom- und den Emissionsraum ein Raum von großem Gasströmungswiderstand, nämlich ein Bündel von 1 mm weiten und 450 mm langen dünnwandigen Messingröhrchen — im ganzen 34 Stück, Durchmesser des zylindrischen Bündels 1 cm — gelegt. Floß dann einerseits das Gas aus dem Stromraum mit großer Stromstärke nach einer gut arbeitenden Pumpe ab, andererseits ebenso das Gas aus dem Emissionsraum nach einer zweiten Pumpe, so strömten die zwei Gase wohl auch durch die Röhrchen in der Kathode von dem einen Raum nach dem anderen, aber es überwog doch in jedem Raum der Teildruck des für ihn bestimmten Gases denjenigen des durch die Röhrchen zuströmenden Gases. Das stetige Abpumpen der Gase aus dem Strom- und Emissionsraum verlangte ein stetiges Zuströmen neuer Gase.

Demgemäß besaß die Röhre, wie aus der Fig. 2 ersichtlich ist, zwei Seitenrohre vor der Kathode und zwei Seitenrohre unmittelbar hinter der Kathode, nämlich je ein Zu- und ein Abflußrohr. Das Bündel Messingröhrchen war in ein eng anschließendes Messingrohr eingelötet. Dieses war wieder gleichachsig in die Endflächen eines weiteren den Röhrenquerschnitt eben füllenden Messingrohres so eingesetzt, wie es die Figur zeigt. Dieses Rohr war an seinem dem Stromraum abgewandten Ende auf 1,5 cm Länge durch Siegellack an die Glaswand luftdicht angekittet. Auf das andere Ende war ein Napf aus Aluminiumblech aufgenietet, sein Boden hatte gegenüber dem Ende des Röhrchenbündels ein 1 cm weites Loch. Die in dem Raum vor der Napfkathode erzeugten Kanalstrahlen konnten also zum Teil in die Öffnungen der Messingröhrchen eintreten, diese durchlaufen und dann aus ihren anderen Öffnungen in den Emissionsraum austreten. Die Lichtemission der Kanalstrahlen wurde wieder in einer Achse normal zu ihrer eigenen durch ein Flußspat- oder Quarzfenster unmittelbar hinter der Kathode nach ihrem Aus-

tritt aus den Röhrchen beobachtet; in der Figur ist die Stelle des Fensters durch einen punktierten Kreis angedeutet.

Der Rückseite der Kathode war eine Aluminiumscheibe in 2 cm Abstand gegenübergestellt. Diese wurde mit der Kathode verbunden, wenn die Kanalstrahlen in einem Felde von der Stärke Null verlaufen sollten. Sie wurde dagegen mit der Anode oder dem positiven Pol der Stromquelle verbunden, wenn die positiven Kanalstrahlen durch ein elektrisches Feld verzögert werden sollten. Doch soll über diese letzteren Beobachtungen hier nicht berichtet werden.

Damit die Stromstärke eines jeden Gases in dem Bündel der Messingröhrchen zwischen Strom- und Emissionsraum erheblich kleiner als die Stromstärke zur zugehörigen Pumpe wurde, mußte die Rohrleitung von der Röhre zu einer jeden Pumpe nach Möglichkeit verkürzt und erweitert werden. Darum wurde zwischen Pumpe und Röhre nur je eine 15 cm lange, 1,5 cm weite, halb mit Phosphorpentoxyd gefüllte Röhre zur Trockenhaltung der Pumpen geschaltet. Von der Fernhaltung von Hg-Dämpfen von der Röhre durch Einschaltung eines Kühlgefäßes wurde abgesehen. Die Anwesenheit von Hg-Dämpfen in der Stromröhre und das Erscheinen von Hg-Linien auf den Spektrogrammen störte nicht. Daß das kontinuierliche Spektrum der H-Kanalstrahlen durch gesättigten Hg-Dampf von Zimmertemperatur nicht beeinflußt wird, wurde mit Hilfe der ersten Röhre festgestellt. Sie war nämlich von der Pumpe durch ein Kühlgefäß mit einem Kohlensäure-Ätherbad von $-80°$ getrennt und lieferte mit und ohne Kühlung bei sonst gleichen Umständen übereinstimmende Spektrogramme.

Die verwendeten Pumpen waren zwei rotierende Gaedepumpen.

Wie bereits erwähnt, sollte bei einem Teil der Beobachtungen mit der in Fig. 2 dargestellten Röhre zum Ersatz des fortgepumpten Gases beständig frisches Gas nachströmen. Zudem mußte die Zufuhr von frischem Gas fein regulierbar sein, um im Strom- oder Emissionsraum gerade den richtigen Druck zu erzielen.

Dieser Forderung wurde im Falle des Sauerstoffes in folgender Weise genügt. Eine 35 cm lange, etwa 3 cm weite

Röhre aus Hartglas war, wagrecht gestellt, zur Hälfte mit fein gepulvertem Kaliumpermanganat gefüllt. Auf sie war eine Heizdrahtspirale gewickelt, um diese eine isolierende Asbesthülle gelegt. Es zeigte sich, daß die Sauerstoffentwicklung aus dem Kaliumpermanganat infolge der elektrischen Heizung ganz regelmäßig und zuverlässig regulierbar ist. Um jederzeit den Druck des der Kanalstrahlenröhre zuströmenden Sauerstoffes kontrollieren zu können, legten wir zwischen

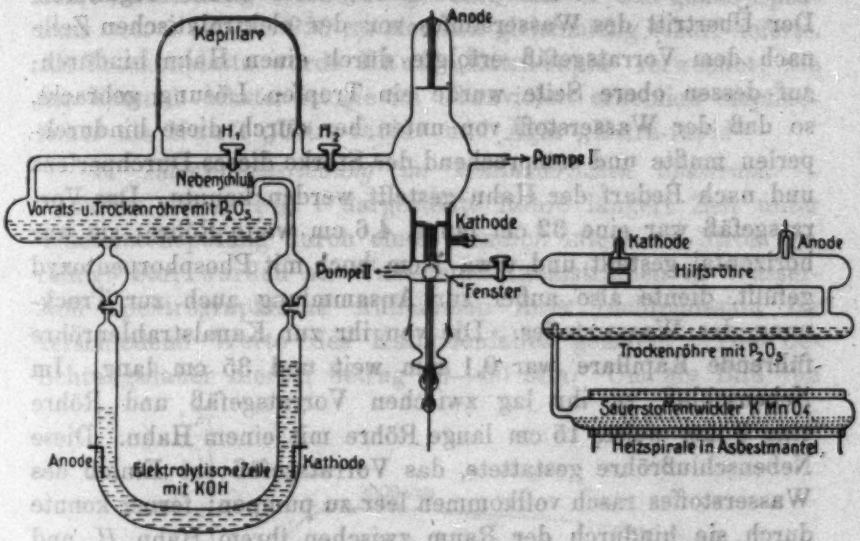


Fig. 2.

Röhre und Gasentwickler, wie die Fig. 2 zeigt, eine Hilfs-Kanalstrahlenröhre von 3 cm Durchmesser. An seine Elektroden war ein kleines Induktorium zur Erzeugung eines Glimmstromes in ihm gelegt; dessen Dunkelraumlänge lieferte ein Maß für den Gasdruck in ihr. War also der richtige Druck des Sauerstoffes in der Hauptröhre ausprobiert, so wurde die Heizung so eingestellt, daß die ihm zugeordnete Dunkelraumlänge in der Nebenröhre konstant blieb.

Um Wasserstoff in regulierbarer Menge in die Kanalstrahlenröhre einströmen zu lassen, bedienten wir uns der aus Fig. 2 ersichtlichen Anordnung. Es wurde nämlich Wasserstoff in einer elektrolytischen Zelle entwickelt, aus dieser in ein größeres Vorratsgefäß geleitet und von hier aus durch

ein Kapillarrohr der Kanalstrahlenröhre zugeführt. Als Elektrolyt wurde eine Kaliumhydroxydlösung von 50 Gewichtsprozenten verwendet, weil der Wasserdampfdruck über ihr bei 0° nur 1,5 mm beträgt; um die Diffusion von Sauerstoff von der Anode nach der Kathode möglichst zu verringern, wurden die zwei Elektroden bis auf 20 cm voneinander entfernt; ein größerer Schieberwiderstand im Stromkreis des Elektrolyten (elektromotorische Kraft 4 oder 6 Volt) ließ die Stromstärke und somit die Wasserstoffentwicklung nach Bedarf regulieren. Der Übertritt des Wasserstoffes von der elektrolytischen Zelle nach dem Vorratsgefäß erfolgte durch einen Hahn hindurch; auf dessen obere Seite wurde ein Tropfen Lösung gebracht, so daß der Wasserstoff von unten her durch diese hindurchperlen mußte und entsprechend der Stärke dieses Durchperlens und nach Bedarf der Hahn gestellt werden konnte. Das Vorratsgefäß war eine 32 cm lange, 4,6 cm weite Röhre; sie war horizontal gestellt und etwa 1 cm hoch mit Phosphorpentoxyd gefüllt, diente also außer zur Ansammlung auch zur Trocknung des Wasserstoffes. Die von ihr zur Kanalstrahlenröhre führende Kapillare war 0,1 mm weit und 35 cm lang. Im Nebenschluß zu ihr lag zwischen Vorratsgefäß und Röhre eine 8 mm weite, 15 cm lange Röhre mit einem Hahn. Diese Nebenschlußröhre gestattete, das Vorratsgefäß vor Einlaß des Wasserstoffes rasch vollkommen leer zu pumpen; ferner konnte durch sie hindurch der Raum zwischen ihrem Hahn H_1 und einem vor der Kanalstrahlenröhre liegenden Hahn H_2 rasch mit Wasserstoff aus dem Vorratsgefäß gefüllt (H_2 zu, H_1 erst auf, dann zu) und nach der Kanalstrahlenröhre zu entleert (H_1 zu, H_2 auf) und so unter Umgehung der sehr langsam arbeitenden Kapillare der Wasserstoffdruck in dem Vorratsgefäß soweit erniedrigt werden, daß bei Aufhebung des Nebenschlusses (H_1 zu) durch die Kapillare gerade soviel Wasserstoff zuströmte, daß der Dunkelraum in der Kanalstrahlenröhre die gewünschte Länge annahm. War diese Einstellung erreicht, so wurde der Zufluß von Wasserstoff aus der elektrolytischen Zelle in das Vorratsgefäß so geregelt, daß in dieses soviel einströmte, als nach der Kanalstrahlenröhre abströmte, ein Gleichgewicht, das sich in der Konstanz der Länge des Kathodendunkelraumes in der Kanalstrahlenröhre kundgab.

Bis zu einem Kathodenfall von 3000 Volt diente als Stromquelle eine Dynamomaschine. Höhere Spannungen wurden einem mit Wechselstrom betriebenen Induktorium entnommen; hierbei war vor die Kanalstrahlenröhre eine Ventilröhre geschaltet.

Als Spektrograph diente ein vorzüglicher Einprismen-Quarzspektrograph von Steinheil mit Objektiven von etwa 50 cm Brennweite für Gelb. Seine Dispersion beträgt bei λ 400 $\mu\mu$ 38, bei λ 300 $\mu\mu$ 18, bei λ 250 $\mu\mu$ 10 Å · mm^{-1}. Seine Einstellung wurde so gewählt, daß er das ganze Spektrum von λ 500 bis 220 $\mu\mu$ ziemlich gleichmäßig scharf lieferte. Als Trockenplatte wurde Hauff „Extra-rapid" verwendet; wie der Versuch lehrte, ist sie im Ultraviolett erheblich empfindlicher als Hauff „Ultra-rapid" und Agfa „Extra-rapid".

3. *Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Spektrum.* — Nachdem die in Fig. 1 dargestellte Röhre längere Zeit unter Wasserstoffspülung durch einen ziemlich intensiven Strom gereinigt war, wurden an Wasserstoff-Kanalstrahlen in Wasserstoff spektrographische Aufnahmen ihrer Lichtemission für verschiedene Werte des Kathodenfalles gemacht. Die Belichtungsdauer hierbei betrug 30—60 Min. Um ein Bild von

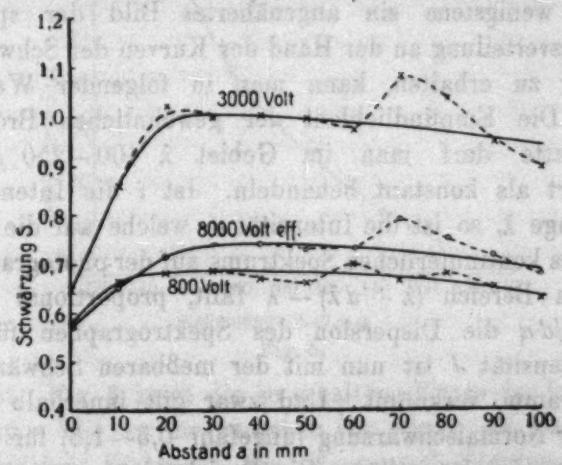


Fig. 3.

der Schwärzungsverteilung in den erhaltenen Spektrogrammen geben zu können, wurde für drei Werte des Kathodenfalles (800, 3000 Volt und 8000 Volt eff.) entlang den Spektrogrammen für Punkte in 10 mm Abstand die Schwärzung ge-

messen. Diese Messungen sind in der Fig. 3 dargestellt. In Fig. 4 sind sie für die Wellenlängenskala als Abszissenachse wiedergegeben. Wie man aus diesen Figuren ersieht, nimmt im kontinuierlichen Spektrum der Wasserstoff-Kanalstrahlen die Schwärzung von Violett bis kurz vor λ 240 $\mu\mu$ langsam zu.

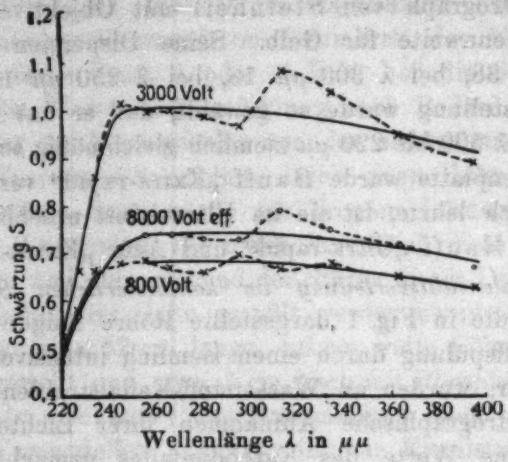


Fig. 4.

Um wenigstens ein angenähertes Bild der spektralen Intensitätsverteilung an der Hand der Kurven der Schwärzungsverteilung zu erhalten, kann man in folgender Weise verfahren. Die Empfindlichkeit der gewöhnlichen Bromsilbertrockenplatte darf man im Gebiet λ 400—250 $\mu\mu$ wohl angenähert als konstant behandeln. Ist i die Intensität der Wellenlänge λ, so ist die Intensität J, welche auf die Längeneinheit des kontinuierlichen Spektrums auf der photographischen Platte im Bereich $(\lambda + d\lambda) - \lambda$ fällt, proportional $i\, d\lambda/da$, wenn $d\lambda/da$ die Dispersion des Spektrographen für λ ist. Diese Intensität J ist nun mit der meßbaren Schwärzung im Spektrogramm verknüpft. Und zwar gilt innerhalb des Gebietes der Normalschwärzung (ungefähr 0,5—1,5) für das Verhältnis[1]) zweier Intensitäten die Beziehung

$$\frac{J_1}{J_2} = e^{\frac{S_1 - S_2}{m}}.$$

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 35. p. 461. 1911; J. Stark u. H. Lunelund, Ann. d. Phys. 46. p. 68. 1915.

Die Konstante m hierin hat wenigstens für Blau und Violett den Wert 0,64—0,67 und ändert sich nur wenig mit der Wellenlänge. Ist also die Schwärzungsdifferenz $S_1 - S_2$ erheblich kleiner als m, so kann angenähert gesetzt werden:

$$J_1 = \left(1 + \frac{S_1 - S_2}{m}\right) J_2 .$$

Hieraus und aus der obigen Beziehung zwischen i und J ergibt sich das Verhältnis der Intensitäten zweier Wellenlängen λ_1 und λ_2:

$$i_1 = \left(1 + \frac{S_1 - S_2}{m}\right) i_2 \left(\frac{d\lambda}{da}\right)_2 \Big/ \left(\frac{d\lambda}{da}\right)_1 .$$

Gemäß dieser Formel wurde, um die Schwärzungskurve für 8000 Volt in Fig. 4 in eine Intensitätsverteilungskurve umzurechnen, eine Wellenlänge (300 $\mu\mu$) ausgewählt, deren Schwärzung gegen diejenigen der übrigen kleine Differenzen $S_1 - S_2$ lieferte, ihre Intensität $i_2 = 100$ gesetzt und die Intensität i_1 der übrigen Wellenlängen nach der obigen Formel

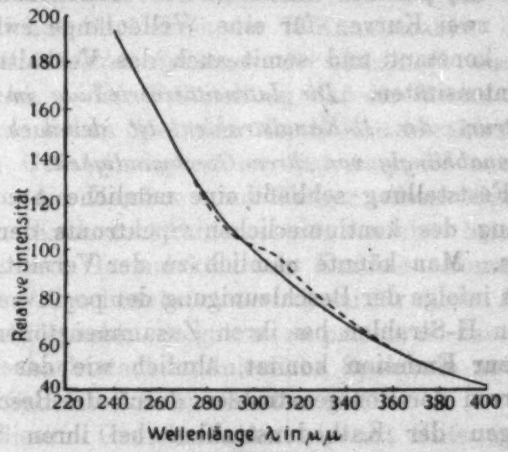


Fig. 5.

berechnet. Fig. 5 zeigt die so erhaltene Kurve der Intensitätsverteilung. Wie an ihr zu sehen ist, *nimmt die Intensität des kontinuierlichen Spektrums der Wasserstoff-Kanalstrahlen vom Violett bis λ 240 μμ zu und steigt besonders rasch zwischen λ 280 und 240 μμ an.* Ob das sekundäre Maximum in der Gegend von λ 310 μμ (gestrichelte Kurve) wirklich dem H-Spektrum eigentümlich und nicht vielmehr durch ein schwaches Hervortreten einer Verunreinigung (Sauerstoff) bedingt ist

liegt außerhalb der Aufgabe unserer Untersuchung. Ebenso bleibt es eine offene Frage, wie die Intensitätsverteilung des kontinuierlichen Spektrums unterhalb λ 240 $\mu\mu$ verläuft. Von dieser Wellenlänge ab nimmt nämlich die Empfindlichkeit der gewöhnlichen Bromsilberplatte rasch ab; daher mag der rasche Absturz der Schwärzungskurven in Fig. 4 von etwa λ 240 $\mu\mu$ ab rühren.

An der Hand der Kurven in Fig. 4 läßt sich auf Grund des oben dargelegten Zusammenhanges zwischen Intensität und Schwärzung auch die Frage beantworten, ob unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen (zunehmender Kathodenfall bei abnehmendem Gasdruck) die Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Spektrum der H-Kanalstrahlen abhängig ist von der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen, also von dem Kathodenfall. Wie die Fig. 4 lehrt, laufen die Schwärzungskurven für drei verschiedene Werte des Kathodenfalles (800, 3000, 8000 Volt) parallel. Es ist also die Schwärzungsdifferenz zwischen je zwei Kurven für eine Wellenlänge zwischen 400 und 240 $\mu\mu$ konstant und somit auch das Verhältnis der zugehörigen Intensitäten. *Die Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Spektrum der H-Kanalstrahlen ist demnach wenigstens angenähert unabhängig von ihrer Geschwindigkeit.*

Diese Feststellung schließt eine mögliche Annahme über den Ursprung des kontinuierlichen Spektrums der H-Kanalstrahlen aus. Man könnte nämlich zu der Vermutung geneigt sein, daß es infolge der Beschleunigung der positiven Ladungen der positiven H-Strahlen bei ihren Zusammenstößen mit Gasmolekülen zur Emission kommt, ähnlich wie das kontinuierliche Spektrum der Röntgenstrahlen durch die Beschleunigung der Ladungen der Kathodenstrahlen bei ihren Stößen auf Atome in der Antikathode hervorgebracht werden soll. So beträgt die Geschwindigkeit von H^+-Strahlen bei 1000 Volt Kathodenfall ungefähr $4 \cdot 10^7$ cm $\cdot$ sec^{-1}. Setzen wir den Durchmesser des Wirkungsfeldes eines H_2-Moleküls, innerhalb dessen ein H^+-Strahl bei einem Zusammenstoß beschleunigt wird, gleich $2 \cdot 10^{-8}$ cm, so wird die Größenordnung der Stoßdauer solcher H^+-Strahlen gleich $5 \cdot 10^{-16}$ sec. Andererseits ist die Periode von λ 250 $\mu\mu$ gleich $8 \cdot 10^{-16}$ sec, also von derselben Größenordnung wie jene Stoß- oder Beschleunigungsdauer.

Wenn indes das kontinuierliche Spektrum wirklich auf diese Weise zur Emission gebracht würde, so müßte seine Intensitätsverteilung offenbar von der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen abhängen, es müßte die Intensität der kürzeren Wellen im Verhältnis zu derjenigen längerer Wellen mit wachsendem Kathodenfall zunehmen. Da dies nicht der Fall ist, so ist zu folgern, daß jedenfalls der größte Teil der Intensität des kontinuierlichen Spektrums der H-Kanalstrahlen zwischen λ 400 und 240 $\mu\mu$ nicht durch die Beschleunigung der Ladungen der H^+-Strahlen bei molekularen Zusammenstößen hervorgebracht sein kann. Damit soll nicht behauptet werden, daß die Beschleunigung der Ladungen der H^+-Strahlen bei molekularen Stößen überhaupt nicht mit der Emission eines kontinuierlichen Spektrums verbunden ist. Dies ist wohl möglich. Aber wenn diese Emission überhaupt in dem von uns untersuchten Ultraviolett liegt, kann ihre Intensität nicht einen merklichen Bruchteil der Intensität des von uns beobachteten kontinuierlichen Spektrums der H-Kanalstrahlen betragen.

4. *Ultraviolettes Spektrum der Stickstoff- und Sauerstoff-Kanalstrahlen.* — Die Feststellung, daß die Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Spektrum der H-Kanalstrahlen unabhängig von deren Geschwindigkeit ist, hat auch Bedeutung für die Frage, ob die Zentren und Träger dieses Spektrums die sekundären Kathodenstrahlen sind, welche beim Stoß von H-Strahlen auf Gasmoleküle zur Emission kommen. Bevor indes diese Frage beantwortet wird, sei für diesen Fall weiteres Material beigebracht. So galt es zu prüfen, ob das an H-Kanalstrahlen beobachtete kontinuierliche Spektrum auch an Stickstoff- und Sauerstoff-Kanalstrahlen auftritt.

Aus diesem Grunde haben wir mit Hilfe der in Fig. 1 dargestellten Röhre die ultraviolette Lichtemission der Kanalstrahlen von Stickstoff und Sauerstoff untersucht. Und zwar sei das für die gestellte Aufgabe wichtigste Ergebnis dieser Untersuchung gleich vorweggenommen: *Stickstoff-Kanalstrahlen in Stickstoff und Sauerstoff-Kanalstrahlen in Sauerstoff bringen im Gebiet von λ 400—240 $\mu\mu$ bei einem Kathodenfall von 800 bis 8000 Volt kein kontinuierliches Spektrum zur Emission, dessen Intensität auch nur 10 Proz. derjenigen des Spektrums der H-Kanalstrahlen betrüge.*

Und für den Zweck der nachstehenden Besprechung sei hier auch gleich das Ergebnis der Untersuchung in Abschnitt 5 mitgeteilt, daß nämlich auch schnelle Stickstoff-Kanalstrahlen an den von ihnen gestoßenen H-Atomen kein kontinuierliches Spektrum in einer Intensität zur Emission bringen, welche zu derjenigen der von ihnen angeregten H-Serienlinien in einem ähnlichen Verhältnis stünde wie die Intensität des kontinuierlichen Spektrums der H-Kanalstrahlen.

An diese Feststellungen sei gleich die Folgerung aus ihnen zur Beantwortung der Frage geschlossen, ob die sekundären Kathodenstrahlen aus Kanalstrahlen die Zentren und Träger des kontinuierlichen Spektrums der H-Kanalstrahlen sind.

Nach Ch. Füchtbauer[1]) und H. Baerwald[2]) werden von Kanalstrahlen bei ihrem Auftreffen auf Metalle langsame Kathodenstrahlen zur Emission gebracht. Und wie zu erwarten und schon lange bekannt ist, werden in übereinstimmender Weise auch Gase durch die Stöße sie durchlaufender Kanalstrahlen zur Emission langsamer Kathodenstrahlen gebracht; hierin besteht ja eben ihre Ionisierung durch Kanalstrahlen. Beide Vorgänge, die Emission sekundärer Kathodenstrahlen und die Ionisierung von Gasen infolge des Stoßes von Kanalstrahlen auf einzelne Atome in diesen oder jenen, sind im Wesen dieselbe Erscheinung und folgen denselben Gesetzen. Diese sind nun von H. Baerwald für den Fall der festen Metalle untersucht worden und dürfen demgemäß ohne weiteres auf Gase ausgedehnt werden. Es ist hierbei zu beachten, daß beim Stoß eines Kanalstrahlenteilchens auf ein relativ zum Beobachter ruhendes Atom sowohl dieses als auch das Kanalstrahlenteilchen selbst (neutrales Atom, Molekül oder Quantenpaar, positives Ion) ein negatives Elektron als Kathodenstrahl emittieren kann.

Baerwald hat nun festgestellt, daß für 14 verschiedene Metalle die sekundären Kathodenstrahlen angenähert dieselbe Geschwindigkeitsverteilung besitzen. Dies gilt darum wohl auch für die sekundären Kathodenstrahlen aus Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Wenn darum die Emission der

1) Ch. Füchtbauer, Physik. Zeitschr. 7. p. 153. 748. 1906.
2) H. Baerwald, Ann. d. Phys. 41. p. 643. 1913.

sekundären Kathodenstrahlen im Falle des Wasserstoffes mit der Emission des kontinuierlichen Spektrums ursächlich verknüpft wäre, so müßte dieses auch an den Kanalstrahlen in Stickstoff und Sauerstoff auftreten. Dies ist aber, wie die Erfahrung lehrt, nicht der Fall.

Nun könnte man einwenden, daß vielleicht Wasserstoff sich doch quantitativ hinsichtlich der Geschwindigkeitsverteilung seiner sekundären Kathodenstrahlen von Stickstoff und Sauerstoff unterscheidet. Dann aber müßten wenigstens Stickstoff-Kanalstrahlen in Wasserstoff, indem sie an dessen Atomen sekundäre Kathodenstrahlen erzeugen, dasselbe kontinuierliche Spektrum zur Emission bringen wie Wasserstoff-Kanalstrahlen in Wasserstoff. Aber auch diese Folgerung wird durch die Erfahrung nicht bestätigt. Man kann diesen Widerspruch zwischen Folgerung und Erfahrung auch nicht mit dem Einwand entkräften, daß die Geschwindigkeit der Stickstoff-Kanalstrahlen in Wasserstoff bei unseren Versuchen eine andere war als diejenige der Wasserstoff-Kanalstrahlen in Wasserstoff. Tatsächlich war sie annähernd dieselbe. Wir haben nämlich einerseits mit Stickstoff-Kanalstrahlen von 5000 bis 8000 Volt eff. Kathodenfall, andererseits mit Wasserstoff-Kanalstrahlen von 500—1200 Volt Kathodenfall gearbeitet, also in beiden Fällen angenähert mit derselben Geschwindigkeit.

Die Annahme, daß die sekundären Kathodenstrahlen die Zentren und Träger des kontinuierlichen Spektrums der Wasserstoff-Kanalstrahlen seien, wird drittens durch folgenden Widerspruch unhaltbar. Nach Baerwald nimmt die größte Geschwindigkeit der sekundären Kathodenstrahlen aus H-Kanalstrahlen mit wachsendem Kathodenfall von etwa 900—4000 Volt zu. Demgemäß müßte auch die Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Spektrum mit dem Kathodenfall sich ändern, wenn dieses wirklich infolge der Beschleunigung der sekundären Kathodenstrahlen bei ihrer Emission zur Ausstrahlung käme. In Wirklichkeit ist die Intensitätsverteilung, wie oben mitgeteilt wurde, unabhängig vom Kathodenfall.

Auf Grund der vorstehenden drei Widersprüche zwischen hypothetischer Folgerung und Erfahrung dürfen wir es wohl als erwiesen betrachten, daß *das kontinuierliche Spektrum der Wasserstoff-Kanalstrahlen seinen Ursprung nicht in der Be-*

schleunigung der sekundären Kathodenstrahlen hat, welche bei den Zusammenstößen von Kanalstrahlen mit H-Atomen zur Emission kommen. Hiermit soll nicht behauptet werden, daß diese Emission sekundärer Kathodenstrahlen überhaupt nicht mit der Ausstrahlung eines kontinuierlichen Spektrums verknüpft sei. Eine solche findet zweifellos statt; indes liegt sie entweder außerhalb des Wellenlängengebietes λ 400—240 $\mu\mu$, oder sie hat innerhalb dieses Gebietes eine Intensität, welche nur ein kleiner Bruchteil des hier beobachteten kontinuierlichen Spektrums ist.

Nachdem die für die vorliegende Arbeit wichtigste Frage nach dem Auftreten eines kontinuierlichen Spektrums an Stickstoff- und Wasserstoff-Kanalstrahlen beantwortet ist, seien folgende Angaben über die ultraviolette Emission dieser Kanalstrahlen nachgetragen.

Während über das sichtbare Spektrum der Stickstoff-Kanalstrahlen bereits mehrere Untersuchungen[1]) vorliegen, sind über ihr ultraviolettes Spektrum noch keine Beobachtungen mitgeteilt worden. Auf unseren Spektrogrammen der N-Kanalstrahlen treten im Gebiet λ 350—240 $\mu\mu$ keine intensiven N-Linien hervor. Wohl aber zeigen sie zahlreiche ziemlich intensive N-Banden in diesem Gebiet. In der nachstehenden Tabelle sind die Kanten der deutlich wahrnehmbaren Banden und ihre Intensitäten für verschiedene Werte des Kathodenfalles zusammengestellt.

Wie aus dieser Tabelle zu ersehen ist, wird die dritte positive Bandengruppe im Verhältnis zur zweiten mit zunehmendem Kathodenfall weniger intensiv.

Auch im Falle der Sauerstoff-Kanalstrahlen liegen bereits mehrere Untersuchungen[2]) über ihr sichtbares Spektrum vor. Außerdem haben J. Stark, G. Wendt und H. Kirschbaum über die von ihnen im Ultraviolett emittierten Linien Angaben mitgeteilt. Nach ihnen sind die bis jetzt dem Kohlenstoff zu-

1) W. Hermann, Physik. Zeitschr. 7. p. 567. 1906; H. Wilsar, Ann. d. Phys. 39. p. 1251. 1912; L. Vegard, Ann. d. Phys. 41. p. 625. 1913; J. Stark u. R. Künzer, Ann. d. Phys. 45. p. 29. 1914.

2) F. Paschen, Ann. d. Phys. 23. p. 261. 1907; J. Stark, Ann. d. Phys. 26. p. 806. 1908; H. Wilsar, Ann. d. Phys. 39. p. 1251. 1912; J. Stark, G. Wendt u. H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. 42. p. 241. 1913.

Tabelle 1.

Wellenlänge in $\mu\mu$	Relative Intensität bei einem Kathodenfall von 750 Volt	2800 Volt	8500 Volt	Bemerkungen
357,6	10	10	10	Zweite positive Gruppe nach Deslandres
337,1	8	8	8	
315,9	9	9	9	
297,5	5	5	5	
285,7	4	2	1	Dritte positive Gruppe nach Deslandres
272,1	5	2	1	
259,6	6	2	1	
247,9	7	3	2	
237,0	7	3	2	
227,8	4	2	1	

gewiesenen Duplets λ 2897—2895 Å und λ 2884—2882 Å dem Sauerstoff eigentümlich; es sind dies im Ultraviolett von λ 300—240 $\mu\mu$ die einzigen intensiven Linien, welche Sauerstoff-Kanalstrahlen zur Emission bringen. Diese Angaben erfahren durch unsere Beobachtungen eine Bestätigung; es treten nämlich auf unseren Spektrogrammen von den Sauerstoff-Kanalstrahlen in Sauerstoff jene zwei Duplets, besonders intensiv das erste, im Ultraviolett als einzige O-Linien hervor. Außerdem sind auf diesen Spektrogrammen deutlich die zahlreichen ultravioletten O_2-Banden[1]) erkennbar, welche der eine von uns zuerst an der positiven Säule in Sauerstoff beobachtet hat, und die ersten ultravioletten Sauerstoffbanden (sogenannte „Wasserdampfbanden") bei λ 306,4—333 $\mu\mu$. Diese sind ja dem einatomigen O-Molekül zuzuordnen.[2]) Da O_2-Moleküle des Sauerstoffes durch die Kanalstrahlen zweifellos in erheblichem Maße in einzelne Atome dissoziiert werden, so ist das Auftreten jener O-Banden an den Sauerstoff-Kanalstrahlen in Sauerstoff ohne weiteres verständlich. Und gleich hier sei bemerkt, daß wir sie auch auf unseren Spektrogrammen von den Wasserstoff-Kanalstrahlen in Sauerstoff (vgl. Abschnitt 6) deutlich erhalten haben. Hieraus ist zu folgern, daß die

1) J. Stark, Ann. d. Phys. **43**. p. 319. 1914.

2) W. Steubing, Ann. d. Phys. **39**. p. 1408. 1912; J. Stark, Ann. d. Phys. **43**. p. 319. 1914.

ultravioletten O-Banden an ruhenden O-Atomen durch den Stoß von Kanalstrahlen zur Emission gebracht werden.

5. *Spektrum von Wasserstoff-Kanalstrahlen in Sauerstoff.* — Durch die vorstehenden Untersuchungen ist festgestellt, daß der Träger des kontinuierlichen Spektrums der Wasserstoff-Kanalstrahlen nicht in den von diesen zur Emission gebrachten sekundären Kathodenstrahlen zu suchen ist. Somit muß sein Träger das Wasserstoffatom selbst in irgendeinem Zustand enthalten, er kann das neutrale Wasserstoffatom, das positive Atomion oder das Quantenpaar aus diesem, das neutrale zweiatomige Molekül, das Molekülion oder das Quantenpaar aus diesem sein. Alle diese Teilchen kommen ja in einem Wasserstoff-Kanalstrahlenbündel in Wasserstoff vor und zwar sowohl bewegt als ruhend. Die nächste Frage, welche nach dieser Feststellung experimentell beantwortet werden konnte, war, ob der größere Teil der Intensität des kontinuierlichen Spektrums der Wasserstoff-Kanalstrahlen von ruhenden Teilchen in dem durchstrahlten Gas oder von bewegten Teilchen der Strahlen selbst emittiert wird.

Zur Beantwortung dieser Frage bot sich das Verfahren dar, das bereits von B. Strasser[1]), H. Wilsar[2]) und G. S. Fulcher[3]) angewendet worden ist, um zu prüfen, ob die ruhende Intensität von ruhenden Serien- und Bandenlinien eines Gases durch Kanalstrahlen aus einem anderen Gase zur Emission gebracht werden kann. Dieses Verfahren besteht nach dem Vorgang von W. Wien[4]) darin, in den Raum (Emissionsraum), in dem Kanalstrahlen verlaufen, ein anderes Gas zu bringen, als in den Raum (Stromraum), in dem sie erzeugt werden, und beide Räume durch einen engen Kanal von großem Widerstand für die Gegenströmung der zwei Gase in ihm zu trennen. Hierfür war gemäß Abschnitt 2 die in Fig. 2 dargestellte Röhre eingerichtet. Um mit ihrer Hilfe ein Spektrogramm von Wasserstoff-Kanalstrahlen in Sauerstoff zu erhalten, wurde in folgender Weise verfahren.

1) B. Strasser, Ann. d. Phys. 32. p. 110. 1910.
2) H. Wilsar, Physik. Zeitschr. 12. p. 1091. 1911; Ann. d. Phys. 39. p. 1299. 1912.
3) G. S. Fulcher, Physik. Zeitschr. 13. p. 224. 1912.
4) W. Wien, Ann. d. Phys. 30. p. 349. 1909.

Es wurde zunächst, indem nur Wasserstoff durch die Röhre geleitet wurde, derjenige Gasdruck und somit derjenige Kathodenfall ermittelt, für welchen die von den H-Kanalstrahlen in dem Emissionsraum erzeugte Lichtintensität am größten war. Dies war für etwa 7500 Volt eff. der Fall. Dann wurde die Wasserstoffzufuhr abgestellt, die Gaedepumpe I und die Pumpe II in Betrieb gehalten und die Sauerstoffzufuhr so reguliert, daß gerade soviel O_2 aus dem Emissions- in den Stromraum durch Röhrchen in der Kathode überströmte, daß die Kanalstrahlenröhre eben noch etwas Strom bei sehr langem Dunkelraum durchließ; die Länge des Dunkelraumes in der Hilfsstromröhre zwischen Emissionsraum und Sauerstoffentwickler wurde für diese Einstellung vermerkt, sie betrug ungefähr 2,5 cm. Durch diese Einstellung des Sauerstoffstromes durch Emissions- und Stromraum und ihre Markierung an der Länge des Dunkelraumes war die Gewähr geboten, daß im Emissionsraum reichlich O_2 vorhanden war. Nachdem sie erreicht war, wurde die H_2-Zufuhr wieder angestellt und gerade so einreguliert, daß der Kathodenfall in der Stromröhre wieder bis auf 7500 Volt herunterging. Die beiden Gaedepumpen liefen hierbei natürlich dauernd.

Während der Aufnahme des Spektrogramms der H-Kanalstrahlen in O_2 wurden die Versuchsbedingungen (Stärke des O_2- und H_2-Stromes, Pumpgeschwindigkeit, Kathodenfall) konstant gehalten. Eine Belichtungsdauer von 10 Stunden lieferte *ein Spektrogramm, in welchem das kontinuierliche Spektrum der H-Kanalstrahlen in O_2 deutlich hervortrat und dieselbe Intensitätsverteilung zeigte wie dasjenige im Spektrogramm der H-Kanalstrahlen in H_2.* Die Anwesenheit des Sauerstoffes im Emissionsraum gab sich auch darin kund, daß in jenem Spektrogramm die ersten ultravioletten O-Banden („Wasserdampfbanden") unverkennkar sichtbar waren, ebenso noch das intensive ultraviolette O-Duplet.

Das Auftreten des kontinuierlichen Spektrums an H-Strahlen in O_2 läßt bereits folgern, daß mindestens ein Teil seiner Intensität von Strahlen selbst emittiert wird, sie zu Trägern hat. Eine einigermaßen quantitative Aussage erlaubt folgender Vergleich der Spektrogramme der H-Strahlen in O_2 und H_2. In Tab. 2 sind die Schwärzungen der H-Serienlinien H_β

Tabelle 2.

Wellenlänge in $\mu\mu$	H-Strahlen in O_2	H-Strahlen in H_2
H_β	0,25	0,30
H_γ	0,88	0,45
Kont. λ 320 .	0,08	0,07
„ λ 259 .	0,04	0,05

und H_γ und zweier Wellenlängen im kontinuierlichen Spektrum λ 320 und 259 $\mu\mu$ vermindert um die Schleierschwärzung an nicht belichteten Plattenstellen zusammengestellt. Wie man aus ihr ersieht, ist die Schwärzung im kontinuierlichen Spektrum der H-Strahlen in den zwei Spektrogrammen dieselbe, die Schwärzung der H-Serienlinien für H-Strahlen in H_2 merklich größer als für H-Strahlen in O_2. Hieraus läßt sich folgern, daß auch im Falle der H-Strahlen in H_2 mindestens der größte Teil der Intensität des kontinuierlichen Spektrums bewegte Teilchen, also Strahlen als Träger hat, daß demnach nur ein sehr kleiner Teil dieser Intensität von ruhenden Teilchen herrühren kann. Die Intensität von H_β und H_γ für H-Strahlen in O_2 ist nach G. S. Fulcher und H. Wilsar fast ausschließlich bewegt, ebenso wie diejenige des kontinuierlichen Spektrums. Daß die Intensität (Schwärzung) von H_β und H_γ für H-Strahlen in H_2 im Vergleich zu derjenigen des kontinuierlichen Spektrums größer ist als für H-Strahlen in O_2, erklärt sich jedenfalls zum Teil in folgender Weise. Im ersten Falle ist die Intensität von H_β und H_γ zum Teil bewegt, zum kleineren Teile ruhend, im zweiten Falle (H-Strahlen in O_2) ist sie ausschließlich bewegt, während die Intensität des kontinuierlichen Spektrums in beiden Fällen überwiegend auch nur bewegt ist.

Zu bemerken ist noch, daß die Belichtungsdauer für das Spektrogramm der H-Strahlen in H_2 5, für das der H-Strahlen in O_2 10 Stunden betrug. Das Verhältnis, daß die Intensität der Emission der H-Strahlen in O_2 geringer als diejenige der H-Strahlen in H_2 war, erklärt sich zwanglos daraus, daß die Zahl der H-Strahlen infolge der Anwesenheit von etwas O_2 im Stromraum (vgl. oben) im ersten Falle kleiner als im zweiten war.

Die Feststellung, daß das kontinuierliche Spektrum der H-Kanalstrahlen in H_2 praktisch allein von bewegten Teilchen emittiert wird, läßt die Zahl der Möglichkeiten hinsichtlich des Trägers dieses Spektrums noch weiter verkleinern. Wie nämlich bereits in Abschnitt 3 mitgeteilt wurde und im Abschnitt 7 noch weiter ausgeführt werden soll, wird dieses Spektrum von H-Kanalstrahlen von 500—1000 Volt Kathodenfall bei verhältlich hohem Gasdruck in großer Intensität zur Emission gebracht. Bei diesen Versuchsbedingungen ist nun die Zahl der zweiatomigen H-Strahlen (H_2-Molekül, H_2^+-Ion und Quantenpaar daraus) sehr klein im Verhältnis zu der Zahl der einatomigen H-Strahlen (H-Atom, H^+-Ion und Quantenpaar daraus); dies ist aus der geringen Intensität der im Geschwindigkeitsbereich der ursprünglichen H_2-Strahlen im Dopplereffekt[1]) der H-Serienlinien zu folgern; es erklärt sich daraus, daß bei höherem Gasdruck die zweiatomigen Strahlen durch die Zusammenstöße mit Gasmolekülen sich rasch in einatomige Strahlen dissoziieren, ohne sich aus solchen wieder zurückzubilden. Da also das von Strahlen selbst emittierte kontinuierliche Spektrum unter Umständen eine große Intensität hat, unter welche keine oder sehr wenige zweiatomige Strahlen vorhanden sind, so kann es diese nicht als Träger haben. Somit bleiben gemäß den Ergebnissen dieses Abschnittes als Träger des kontinuierlichen Spektrums der H-Kanalstrahlen nur die einatomigen Strahlen, also das H-Atom, das H^+-Ion und das Quantenpaar hieraus übrig.

6. *Spektrum von Stickstoff-Kanalstrahlen in Wasserstoff.* — Das Ergebnis des vorhergehenden Abschnittes läßt sich auf folgende Weise nachprüfen und zugleich läßt sich entscheiden, ob das H-Serienspektrum und das kontinuierliche Spektrum denselben Träger haben oder nicht. Wenn der größte Teil der Intensität des kontinuierlichen Spektrums der H-Kanalstrahlen in H_2 bewegte Teilchen als Träger hat, dann darf dieses Spektrum von O- oder N-Kanalstrahlen in H_2 nur in sehr geringer Intensität zur Emission gebracht werden. Daß andererseits die H-Serienlinien durch O- und N-Strahlen in H_2 angeregt werden und hierbei eine merkliche ruhende

1) J. Stark und W. Steubing, Ann. d. Phys, 28. p. 974. 1909; J. Stark, Verh. d. D. Physik. Ges. 15. p. 813. 1913.

Intensität gewinnen, ist bereits durch H. Wilsar[1]) und G. S. Fulcher[2]) festgestellt worden. Und wenn sowohl die H-Serienlinien, nicht aber gleichzeitig das ultraviolette kontinuierliche H-Spektrum durch N-Strahlen in merklicher Intensität zur Emission gebracht werden, so ist zu folgern, daß das H-Serienspektrum und das ultraviolette kontinuierliche Spektrum verschiedene Träger haben.

Diese Erwägungen legten uns spektrale Beobachtungen an O- oder N-Strahlen in H_2 nahe. Auf den ersten Blick schien es möglich, hierfür die in Fig. 2 dargestellte Röhre zu benutzen, also abweichend von der Anordnung in der Fig. 2 H_2 in den Emissions-, O_2 in den Stromraum einzuleiten. Dies haben wir in der Tat gemacht, also mit Hilfe der Röhre in Fig. 2 O-Strahlen in H_2 verlaufen lassen und das von ihm in H_2 zur Emission gebrachte Spektrum aufgenommen. Wie indes zu erwarten war, brachte diese Aufnahme trotz zehnstündiger Belichtung keine Entscheidung. Wir hatten ja von den H-Strahlen in H_2 das kontinuierliche und das Serienspektrum nur schwach erhalten. Nun ist beim Serienspektrum der H-Strahlen in H_2 die ruhende Intensität, die von gestoßenen ruhenden Trägern kommt, erheblich kleiner als die bewegte Intensität der bewegten Träger. Wenn also für H_2-Strahlen in O_2 die bewegte Intensität, die in diesem Falle allein erscheint, sowohl für das kontinuierliche wie das Serienspektrum nur gering ist, so muß beim Übergang zu O-Strahlen in H_2 die ruhende Intensität, die in diesem Falle allein auftritt, unter den gleichen Versuchsbedingungen (Röhre, Kathodenfall, Belichtungsdauer) erheblich kleiner ausfallen. In der Tat zeigte unser Spektrogramm (O-Strahlen in H_2) wohl ganz schwach H_β und H_γ, aber von einem ultravioletten kontinuierlichen Spektrum war keine Andeutung vorhanden. Dieses mochte also wohl auch von O-Strahlen in H_2 zur Emission gebracht werden, doch mochte es unter unseren Versuchsbedingungen wegen Unterbelichtung unsichtbar bleiben.

Was wir zur Beantwortung der aufgeworfenen Frage brauchten, war ein Spektrogramm von N- oder O-Kanalstrahlen

1) H. Wilsar, Physik Zeitschr. 12. p. 1091. 1911.
2) G. S. Fulcher, Physik. Zeitschr. 13. p. 224. 1912.

in H_2, auf welchem die H-Serienlinien eine ebenso große Schwärzung (ruhende Intensität) besaßen wie auf dem Spektrogramm von H-Strahlen in H_2, das unter gleichen Bedingungen (Röhre, Kathodenfall) erhalten war; unter Festhaltung der angenäherten Gleichheit der Schwärzungen für H_β und H_γ konnten dann die Schwärzungen der zwei Spektrogramme im ultravioletten kontinuierlichen Spektrum miteinander verglichen werden.

Wie nun B. Strasser[1]) durch eingehende Messungen nachgewiesen hat, wird die ruhende Intensität der H-Serienlinien im Verhältnis zu ihrer bewegten Intensität von Kanalstrahlen in einem Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff um so stärker angeregt, je größer der Teildruck des Stickstoffs im Verhältnis zu demjenigen des Wasserstoffs ist. Und wenn der Wasserstoff schließlich nur als Verunreinigung des Stickstoffs zu betrachten ist, so überwiegt die ruhende Intensität erheblich die bewegte und dieser Fall stimmt dann in dieser Hinsicht nahe überein mit dem Falle reiner N-Strahlen in reinem H_2.

Um auf einem Spektrogramm von N-Strahlen in H_2 überwiegend nur die ruhenden Intensitäten der H-Spektren zu erhalten, kann man sich also der Röhre in Fig. 1 bedienen, nur muß man dafür sorgen, daß einer Stickstoffüllung Wasserstoff in verhältlich kleinem Teildruck beigemischt ist. Ein solches Spektrogramm haben wir nun in der Tat gewonnen, und zwar für 8500 Volt eff. Kathodenfall und 40 Min. Belichtung. Es zeigt ziemlich intensiv die H-Serienlinien, außerdem das oben in Abschnitt 4 beschriebene N-Spektrum, also im Ultraviolett die N-Banden; in den Lücken zwischen diesen ist indes nichts von einem kontinuierlichen Spektrum wahrzunehmen. An zweien solcher Lücken haben wir die Schwärzungen gemessen und sie nahezu gleich derjenigen der Schleierschwärzung an unbelichteten Plattenstellen gefunden. Um den oben gekennzeichneten Vergleich zwischen einem Spektrogramm von N-Strahlen in H_2 und einem von H-Strahlen in H_2 vornehmen zu können, haben wir für dieselben Wellenlängen an einem Spektrogramm, das wir an derselben Röhre unter ähnlichen

1) B. Strasser, Ann. d. Phys. 31. p. 890. 1910.

Bedingungen (3000 Volt, 30 Min.) aufnahmen, ebenfalls die Schwärzungen gemessen. In Tab. 3 sind diese Messungen zusammengestellt.

Tabelle 3.

Wellenlänge in $\mu\mu$	H-Strahlen in H_2	N-Strahlen in H_2
H_β	0,66	0,53
H_γ	0,88	1,35
Kontin. λ 320	0,13	0,02
Kontin. λ 259	0,10	0

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, *kann die ruhende Intensität der H-Serienlinien an N-Strahlen in H_2 selbst merklich größer als die gesamte Intensität (ruhende und bewegte) dieser Linien an H-Strahlen in H_2 erscheinen, während die Intensität des ultravioletten kontinuierlichen H-Spektrums an H-Strahlen in H_2 erheblich groß, diejenige an N-Strahlen in H_2 dagegen noch nicht merklich ist.* Dieses Verhältnis ist in Übereinstimmung mit dem vorhergehenden Abschnitt dahin zu deuten, daß der größte Teil der Intensität des ultravioletten H-Spektrums von H-Strahlen in H_2 bewegt ist und N-Strahlen in H_2 das kontinuierliche Spektrum, wenn überhaupt, so nur in verhältlich sehr kleiner Intensität zur Emission bringen.

Wie ferner aus der Tabelle für N-Strahlen in H_2 zu ersehen, kann das H-Serienspektrum erheblich intensiv erscheinen, ohne daß gleichzeitig das ultraviolette kontinuierliche H-Spektrum eine merkliche Intensität besitzt. Es können darum nicht beide Spektren denselben Träger besitzen. Nun läßt sich aus einer Reihe von Erfahrungen folgern[1]), daß der Träger des H-Serienspektrums das positive H^+-Atomion ist. Dieses scheidet also als Träger des ultravioletten kontinuierlichen H-Spektrums aus und es bleibt hierfür nur das neutrale H-Atom und das in der Umwandlung H-Atom $\rightleftharpoons$ H^+-Ion begriffene Quantenpaar H^+-Ion-Elektron übrig.

7. *Vorkommen des ultravioletten kontinuierlichen H-Spektrums.* — Unter neutralem H-Atom sei derjenige Zustand des-

1) J. Stark, Bericht über die Träger der Spektren der chemischen Elemente. Jahrb. d. Rad. u. El. 14. p. 139. 1917.

selben verstanden, in dem seine Teile, insonderheit sein abtrennbares Elektron in ihren wechselseitigen Gleichgewichtslagen oder nur wenig außerhalb derselben sich befinden. Im Quantenpaar H^+-Ion-Elektron sei indes das Elektron erheblich weit von seiner Gleichgewichtslage entfernt und in bezug auf sie in einer Bewegung begriffen, an dessen einem Ende das optisch freie H^+-Ion, an dessen anderem Ende das neutrale H-Atom steht. Erinnert man sich an diese Charakteristik des neutralen H-Atoms und des Quantenpaares aus dem H^+-Ion, so liegt es nahe, zu vermuten, daß das neutrale H-Atom entsprechend den festen Gleichgewichtslagen seiner Teile ein Spektrum scharfer Frequenzen, das H-Quantenpaar entsprechend dem Mangel von Gleichgewicht seiner sich umlagernden Teile eine kontinuierliche Reihe von Frequenzen, also ein kontinuierliches Spektrum besitzt. Diese Vermutung hat ja auch bereits den einen von uns unter Heranziehung gewisser Erfahrungen veranlaßt[1]), dem neutralen H-Atom das erste Schumannsche H-Spektrum scharfer Linien im äußersten Ultraviolett zuzuweisen und nach einem kontinuierlichen Spektrum des H-Quantenpaares bei den H-Kanalstrahlen zu suchen. Und wenn wir durch die vorliegende Untersuchung vor die Wahl gestellt sind, den Träger des ultravioletten kontinuierlichen H-Spektrums entweder in dem neutralen H-Atom oder in dem H-Quantenpaar zu suchen, so liegt es nahe, es für wahrscheinlich zu erklären, daß der Träger jenes kontinuierlichen Spektrums das H-Quantenpaar ist. Jedenfalls ist diese Auffassung verträglich mit den bis jetzt mitgeteilten Beobachtungen und sie läßt auch folgende Erfahrungen zwanglos deuten.

Wir haben an einer Reihe unserer Spektrogramme von H-Kanalstrahlen in H_2 für zwei Stellen im Banden- oder Viellinienspektrum des Wasserstoffs, dem das H_2^+-Ion[2]) als Träger zuzuweisen ist, ebenso für zwei Linien im Serienspektrum und für drei Stellen im ultravioletten kontinuierlichen Spektrum die Schwärzungen gemessen, um einen Vergleich der Intensitäten der drei Spektren für verschiedene Werte des Kathodenfall durchzuführen. In der Tab. 4 sind einige unserer Messungen mitgeteilt.

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 52. p. 246. 1917.
2) J. Stark, Ann. d. Phys. 52. p. 221. 1917.

Tabelle 4.

Wellenlänge in $\mu\mu$		Schwärzungen für Kathodenfall (Volt)					
		500		1500		8000 eff.	
Bandenspektrum . . .	λ 465	0,54	0,55	0,52	0,57	0,66	0,69
	λ 448	0,57		0,63		0,72	
Serienspektrum	H_ζ	0,92	0,83	0,96	0,87	1,17	1,00
	H_η	0,75		0,79		0,84	
Kont. Spektrum	λ 273	0,71	0,73	0,71	0,70	0,72	0,72
	λ 259	0,74		0,69		0,72	
	λ 251	0,74		0,70		0,72	

In Tab. 5 sind die Mittelwerte der Schwärzungen in Tab. 4 zusammengestellt.

Tabelle 5.

Kathodenfall in Volt	S_k Kont. Spektrum	S_b Banden-spektrum	S_s Serien-spektrum	$S_k - S_b$	$S_s - S_k$
500	0,73	0,55	0,83	0,18	0,10
1500	0,70	0,57	0,87	0,13	0,17
8000	0,72	0,69	1,00	0,03	0,28

Wie diese Tabelle lehrt, *nimmt die Schwärzungsdifferenz $S_k - S_b$ der zwei verglichenen Spektren (kontinuierliches und Bandenspektrum) und somit die Intensität des kontinuierlichen Spektrums im Verhältnis zu derjenigen des Bandenspektrums mit sinkendem Kathodenfall und gleichzeitig steigendem Gasdruck zu. Ebenso nimmt die Intensität des kontinuierlichen Spektrums im Verhältnis zu derjenigen des Serienspektrums mit sinkendem Kathodenfall und gleichzeitig steigendem Gasdruck zu.* Bei kleinem Kathodenfall und hohem Gasdruck kommt also von den drei Spektren das kontinuierliche verhältlich am intensivsten heraus.

Von diesem Verhältnis zwischen den Intensitäten des kontinuierlichen und Serienspektrums läßt sich folgende Deutung geben. Der Träger des Serienspektrums ist das optisch freie H^+-Atomion, derjenige des kontinuierlichen Spektrums gemäß unserer Auffassung das H-Quantenpaar. Wenn demnach die Intensität des Spektrums der H-

Quantenpaare in den Kanalstrahlen mit steigendem Gasdruck und gleichzeitig sinkendem Kathodenfall im Verhältnis zur Intensität des Spektrums der H^+-Ionen größer wird, so ist hieraus zu folgern, daß mit steigendem Gasdruck und sinkendem Kathodenfall die Zahl der H-Quantenpaare im Verhältnis zu derjenigen der H^+-Ionen größer wird. Dieses Verhältnis ist in der Tat auch auf Grund molekularkinetischer Überlegungen zu erwarten. Bei sehr niedrigem Gasdruck, wenn also die Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zusammenstößen eines H-Strahls mit ruhenden Gasmolekülen gleich oder größer ist als die Zeitdauer der Umwandlung des H-Quantenpaares in das neutrale H-Atom, würden die einatomigen H-Strahlen in der Hauptsache nur aus H^+-Ion- und neutralen H-Atomstrahlen bestehen; wenn der Druck größer wird, so wird der Anteil der H-Quantenpaarstrahlen auf Kosten der neutralen H-Atomstrahlen wachsen, weil eine wachsende Zahl von Quantenpaarstrahlen, ehe sie den Zustand des neutralen Atoms erreichen, durch Zusammenstöße wieder von diesem Zustand entfernt wird, während andererseits durch Anlagerung von Elektronen an H^+-Strahlen bei Zusammenstößen neue Quantenpaarstrahlen gebildet werden. Aus diesem Grunde nimmt also der Anteil an den Kanalstrahlen und somit das Verhältnis der Zahl der Quantenpaarstrahlen zu derjenigen der H^+-Strahlen mit wachsendem Druck zu und das gleiche muß darum auch für das Verhältnis der bewegten Intensität der Spektren der zwei Trägerarten gelten.

Nun ist die Intensität des H-Serienspektrums zwar zum größeren Teil bewegt, herrührend von H^+-Strahlen, zu einem merklichen Teil aber doch auch ruhend, herrührend von H^+-Ionen, die durch die Dissoziierung und Ionisierung ruhender H_2-Moleküle entstehen. Die Intensität des kontinuierlichen Spektrums (H-Quantenpaare) ist gemäß der vorliegenden Untersuchung für einen größeren Kathodenfall (3000—8000 Volt) zum größten Teil nur bewegt. Und so ist es verständlich, daß der Vergleich der Intensitäten der zwei Spektren, insofern sie beide angenähert nur als bewegt angenommen werden, im Einklang mit dem oben angestellten Vergleich der Zahlen der H^+- und der H-Quantenpaarstrahlen steht. Es ist indes auch eine zweite Überlegung durchzuführen, welche auch für die ruhenden

Intensitäten der zwei Spektren den gleichen Gang ihres Verhältnisses in Zusammenhang mit den Zahlen ihrer Träger bringt.

Wenn oben nachgewiesen wurde, daß die ruhende Intensität des ultravioletten kontinuierlichen H-Spektrums neben dessen bewegter Intensität nicht merklich ist, so gilt dies nur für die gewählten Versuchsbedingungen, nämlich für großen Kathodenfall. Aber selbst hierfür ist auf Grund unserer Auffassung von dem Träger jenes Spektrums grundsätzlich das Auftreten einer ruhenden Intensität des kontinuierlichen Spektrums zu erwarten. Denn wie ein Teil der von H-Strahlen getroffenen H_2-Moleküle in der Weise dissoziiert wird, daß ein Teil der entstehenden H-Atome gleichzeitig soweit ionisiert wird, daß sie die H-Serienlinien emittieren können, so wird zweifellos gleichzeitig ein Teil der frei werdenden H-Atome nur zum Teil ionisiert, also in H-Quantenpaare verwandelt. Und diese werden dann einen ruhenden Beitrag zur Intensität des kontinuierlichen Spektrums liefern. Nun wird die Zahl der unvollständigen Ionisierungen (H-Quantenpaare) im Verhältnis zu derjenigen der vollständigen Ionisierungen (optisch freie H^+-Ionen) mit abnehmender kinetischer Energie der Kanalstrahlen (Kathodenfall) zunehmen, und bei kleinem Kathodenfall (300—1000 Volt) mag sie so groß geworden sein, daß nunmehr die ruhende Intensität des kontinuierlichen Spektrums neben seiner bewegten eine merkliche Größe besitzt.

Durch die vorstehenden Darlegungen ist gezeigt, wie sich die Beobachtungen über das Verhältnis zwischen dem H-Serien- und dem kontinuierlichen H-Spektrum auf Grund unserer Auffassung über dessen Träger zwanglos deuten lassen. Auf Grund dieser Auffassung läßt sich auch zwanglos und in Übereinstimmung mit der Erfahrung die Frage beantworten, in welchen Fällen sonst noch außer an H-Kanalstrahlen das ultraviolette kontinuierliche H-Spektrum intensiv auftritt. Die Antwort hierauf lautet: Überall da, wo H-Quantenpaare in beträchtlicher Zahl vorhanden sind. Werden diese durch Stöße zu innerlichen Schwingungen ihrer Teile oder eben hierzu infolge ihrer Umwandlung in der Richtung zum neutralen H-Atom gebracht, so liefern sie ein Emissionsspektrum; wird durch sie Licht von höherer Temperatur als diejenige ihrer eigenen Emission gesandt, so geben sie ein Absorptionsspektrum. In-

sofern das Auftreten von H-Quantenpaaren häufig verknüpft ist mit dem Auftreten von H^+-Ionen, tritt das ultraviolette kontinuierliche H-Spektrum gleichzeitig mit dem H-Serienspektrum auf; indes sind die zwei Spektren nicht notwendig miteinander verknüpft. Überwiegt die Zahl der H^+-Ionen weitaus die Zahl der H-Quantenpaare, so überwiegt die Intensität des Serienspektrums weitaus diejenige des kontinuierlichen Spektrums, wie wir es oben an raschen N-Strahlen in H_2 festgestellt haben. Überwiegt die Zahl der H-Quantenpaare diejenige der H^+-Ionen, wie es für langsame H-Strahlen (80 bis 300 Volt) in H_2 zu erwarten ist, so wird das kontinuierliche Spektrum intensiver sein.

Man darf nicht erwarten, daß überall, wo H^+-Ionen gebildet werden, notwendig auch das ultraviolette kontinuierliche H-Spektrum auftreten werde, insofern sich die H^+-Ionen durch Wiedervereinigung mit negativen Ladungen neutralisieren. Dies ist nur dann der Fall, wenn die Wiedervereinigung unter Bildung eines Quantenpaares, also durch Anlagerung eines freien Elektrons an ein H^+-Ion sich vollzieht. Was dann erfolgt, wenn das Elektron selbst bereits an ein Atom oder Molekül gebunden ist, falls es sich zusammen mit diesem an ein H^+-Ion anlagert, ist eine Frage für sich, die hier nicht erörtert werden soll. Da in diesem Falle kein H-Quantenpaar in dem bisher gebrauchten Sinne gebildet wird, so fällt mit ihm auch das von ihm getragene Spektrum fort.

Es sei hier davon abgesehen, die vorstehenden allgemeinen Erwägungen auf alle in Betracht kommenden einzelnen Fälle anzuwenden. Es seien, abgesehen von dem wichtigsten Fall der H-Kanalstrahlen, lediglich die zwei nachstehenden Fälle beleuchtet.

Die Bildung zahlreicher H-Quantenpaare und somit eine intensive Emission des ultravioletten kontinuierlichen H-Spektrums ist an der positiven Säule (Glimmstrom, Lichtbogen, Funke) dann zu erwarten, wenn infolge großer spez. elektrischer Leistung (erheblicher Gasdruck, große Stromdichte) die Dissoziierung der H_2-Moleküle in H-Atome beträchtlich ist; unter dieser Bedingung gedeiht nämlich die unvollständige Ionisierung und die Rückbildung der H^+-Ionen zu neutralen H-Atomen durch das Zwischenleben des H-Quantenpaares. In der Tat

ist es ja bekannt, daß der kondensierte Funke in Wasserstoff von höherem Druck oder auch der Funke in Wasser (Wasserdampf) ein ziemlich intensives ultraviolettes kontinuierliches Spektrum liefert. Dieses ist oft beobachtet und auch zur Aufnahme von Absorptionsspektren benutzt worden, ohne daß sein Ursprung aufgeklärt worden wäre. Gleichzeitig mit dem ultravioletten kontinuierlichen H-Spektrum kommt an der hochtemperierten positiven Säule in Wasserstoff das H-Serienspektrum zur Emission, weil eben auch die H^+-Ionen unter dieser Bedingung zahlreich sind.

Das Spektrum der sogen. Wasserstoffsterne, in dem die H-Serienlinien als dunkle Absorptionslinien in einem hellen kontinuierlichen Grund vorherrschen, zeigt, wie J. Hartmann[1]) bewiesen hat, hinter dem Ende der H-Serie bei λ 3646 nicht wieder eine Zunahme der Helligkeit des kontinuierlichen Spektrums, sondern eine weitere Abnahme. Hartmann folgert hieraus, daß diese Abnahme der Helligkeit des kontinuierlichen Spektrums nach Ultraviolett zu herrührt von der Absorption in einem kontinuierlichen Spektrum. Man kann nun vermuten, daß diese kontinuierliche Absorption in derselben Schicht der Sterne erfolgt wie diejenige in den H-Serienlinien und daß sie ein kontinuierliches Absorptionsspektrum des Wasserstoffs darstellt. Diese Folgerung und Vermutung stände freilich auf schwachen Füßen, wenn nicht durch die Untersuchungen im Laboratorium der Nachweis erbracht wäre, daß dem Wasserstoff ein von etwa λ 400 bis über λ 250 $\mu\mu$ sich erstreckendes kontinuierliches Emissionsspektrum eigentümlich ist. Unter den Bedingungen der hochtemperierten positiven Säule tritt es zusammen mit dem H-Serienspektrum in Emission auf. Eine Wasserstoffschicht von wahrscheinlich hoher Temperatur in den Wasserstoffsternen ist der Sitz des absorbierten Serienspektrums; demnach ist in ihr die Bedingung für das Auftreten von H-Quantenpaaren neben H^+-Ionen, und somit die Bedingung für das Auftreten ihres ultravioletten kontinuierlichen Spektrums in Absorption neben dem H-Serienspektrum in Absorption gegeben.

---

1) J. Hartmann, Phys. Zeitschr. 18. p. 429. 1917.

8. *Ergebnisse und Folgerungen.* — 1. In dem ultravioletten kontinuierlichen Spektrum der H-Kanalstrahlen nimmt die Intensität von λ 400 bis λ 240 $\mu\mu$ zu und steigt besonders rasch zwischen λ 280 und λ 240 $\mu\mu$ an.

2. Die Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Spektrum der H-Kanalstrahlen ist unabhängig von deren Geschwindigkeit.

3. N-Kanalstrahlen in N_2 und O-Kanalstrahlen in O_2 bringen bei einem Kathodenfall von 800—8000 Volt kein ultraviolettes kontinuierliches Spektrum zur Emission, dessen Intensität unter sonst gleichen Umständen auch nur 10 Proz. derjenigen des Spektrums der H-Kanalstrahlen betrüge.

4. H-Kanalstrahlen in O_2 liefern ein ebenso intensives ultraviolettes kontinuierliches Spektrum von der gleichen Intensitätsverteilung wie H-Kanalstrahlen in H_2.

5. N-Kanalstrahlen in H_2 von 8500 Volt Kathodenfall bringen die H-Serienlinien intensiv zur Emission, ohne das ultraviolette kontinuierliche H-Spektrum in merklicher Intensität anzuregen.

6. Die Intensität des kontinuierlichen Spektrums der H-Kanalstrahlen wird mit steigendem Gasdruck und sinkendem Kathodenfall im Verhältnis zu derjenigen des H-Serienspektrums größer.

7. Aus 2., 3. und 5. ist zu folgern, daß das kontinuierliche Spektrum seinen Ursprung nicht in der Beschleunigung der positiven Ladungen der Kanalstrahlen, auch nicht in der Emission sekundärer Kathodenstrahlen durch Kanalstrahlen hat, sondern dem Wasserstoff eigentümlich ist, also einen Träger hat, an dem das Wasserstoffatom in irgendeinem Zustand beteiligt ist.

8. Aus 4. und 5. läßt sich folgern, daß die Intensität des kontinuierlichen Spektrums der H-Kanalstrahlen wenigstens für 3000—8000 Volt Kathodenfall zum größten Teil bewegt ist.

9. Aus 5. und anderen Tatsachen läßt sich folgern, daß der Träger des ultravioletten kontinuierlichen H-Spektrums das neutrale H-Atom oder das H-Quantenpaar sein muß.

10. Alle Erfahrungen über das ultraviolette kontinuierliche H-Spektrum sind mit der Auffassung verträglich, daß sein Träger das H-Quantenpaar ist.

11. Das ultraviolette kontinuierliche H-Spektrum, das an H-Kanalstrahlen und an der hochtemperierten positiven Säule in H_2 auftritt, und das ultraviolette kontinuierliche Absorptionsspektrum der Wasserstoffsterne entsprechen einander, insofern sie denselben Träger (H-Quantenpaar) haben und gleichzeitig mit dem H-Serienspektrum auftreten.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität,
November 1917.

(Eingegangen 30. November 1917.)

2. *Erfahrung und Bohrsche Theorie der Wasserstoffspektren;* *von J. Stark.*

1. Wie bereits in der vorausgehenden Abhandlung bemerkt wurde, besitzt das ultraviolette kontinuierliche Wasserstoffspektrum eine große theoretische Bedeutung. So wird durch die Untersuchung über seinen Träger die Bohrsche Theorie des Spektrums des Wasserstoffatoms in einen, wie es scheint, unlösbaren Widerspruch mit der Erfahrung gebracht.

Diese Theorie[1]) nimmt mit E. Rutherford an, daß das neutrale H-Atom aus einem positiv geladenen Kern von verhältlich sehr kleinem Volumen und großer Masse und einem ihn mit großer Geschwindigkeit umkreisenden Elektron besteht. Dessen Bewegung soll nur auf solchen Bahnen stabil sein, deren Radius a_i der Gleichung genügt:

$$a_i = \frac{1}{4\pi^2} \frac{i^2 h^2}{\mu \varepsilon^2} \frac{m+\mu}{m},$$

worin i die von innen nach außen gezählte Nummer der Kreisbahn, h das Plancksche Wirkungsquantum, ε die Elementarladung, μ bzw. m die Masse des Elektrons bez. positiven Kerns ist. Die Emission einer Serienlinie soll statthaben, wenn das Elektron von einer äußeren nach einer inneren Kreisbahn sich bewegt; ihre Schwingungszahl (ν_{ik}) soll bestimmt sein durch die Nummer der Anfangs- und der Endbahn gemäß der Gleichung

$$\nu_{ik} = \frac{i n_i - k n_k}{2},$$

wo n_i bez. n_k die Umdrehungszahl auf der inneren (Nummer i)

1) N. Bohr, Phil. Mag. 26. p. 1. 476. 857. 1913; E. Riecke, Physik. Zeitschr. 16. p. 222. 1915. Ich folge hier der Darstellung Rieckes.

bez. auf der äußeren Bahn (Nummer k) ist, oder gemäß der Formel

$$\nu_{ik} = \frac{2\pi^2 \mu e^4}{h^3} \left(1 - \frac{\mu}{m}\right) \left(\frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2}\right).$$

Beim Vergleich der Bohrschen Theorie mit der Erfahrung hat man zunächst zu beachten, daß sie keinen Unterschied zwischen dem neutralen H-Atom und dem System H^+-Ion-Elektron macht, in welchem das Elektron an das H^+-Ion durch wechselseitige Kräfte gekoppelt ist. Das neutrale H-Atom ist nach ihm eben identisch mit dem System H^+-Ion-Elektron oder dem „H-Quantenpaar", wie ich es nenne; abweichend hiervon unterscheide ich zwischen einem neutralen H-Atom, dessen Teile nur wenig aus ihrer Gleichgewichtslage gebracht sind und scharfe Schwingungsfrequenzen besitzen, und dem H-Quantenpaar, das in einer Umwandlung zwischen den stabilen Phasen H^+-Ion und neutrales H-Atom begriffen ist.

Bohr nimmt also nur zwei einatomige Träger von H-Spektren an: das H^+-Ion und das H-Atom. Das H^+-Ion, also der seines Elektrons beraubte positive Kern des H-Atoms, besitzt nach seiner Theorie überhaupt kein Spektrum, das H-Atom besitzt allein ein Serienspektrum von scharfen Linien.

Nun aber besitzt gemäß der vorhergehenden Abhandlung der Wasserstoff ein ultraviolettes kontinuierliches Spektrum, dessen Träger einatomig ist. Für dieses Spektrum ist in der Bohrschen Theorie kein Platz.

Nun könnte ein Anhänger dieser Theorie gegenüber der nachträglichen Erfahrung zwecks Rettung der Theorie es mit der Behauptung versuchen: es sei möglich, daß das kontinuierliche H-Spektrum denselben Träger wie das H-Serienspektrum, nämlich das H-Atom habe, daß also das H-Elektron beim Übergang von einer äußeren nach einer inneren stabilen Bahn außer einer scharfen Serienlinie auch noch ein kontinuierliches Spektrum emittiere. Eine solche Behauptung ohne nähere Angaben über die Art, wie das H-Elektron die ihm zugeschobenen Aufgaben löst, dürfte wohl kaum den Physiker befriedigen. Sie wird zudem durch die Erfahrung widerlegt.

Nach dieser Behauptung müßte nämlich gemäß den Annahmen der Bohrschen Theorie die Emission der zwei Spektren

fest miteinander verknüpft sein, und zwar müßte das Verhältnis ihrer Intensitäten bei kleiner emittierender Schichtdicke konstant sein. Dies ist aber nicht der Fall. Wie nämlich die Erfahrung lehrt, bringen schnelle N-Kanalstrahlen in H_2 wohl das H-Serienspektrum in merklicher Intensität, nicht aber das kontinuierliche H-Spektrum zur Emission, während an H-Kanalstrahlen in H_2 oder O_2 das kontinuierliche Spektrum im Verhältnis zum Serienspektrum eine große Intensität hat.

Durch den Nachweis des ultravioletten kontinuierlichen H-Spektrums und die Erfahrung über es wird demnach die Bohrsche Theorie des H-Serienspektrums in ihrer jetzigen Form unhaltbar.

2. Die Annahme Bohrs, daß das Elektron im H-Atom bei seiner Bewegung auf einem Kreise dauernd beschleunigt werde ohne die geringste elektromagnetische Strahlung, steht, wie Bohr selbst betont, im Widerspruch mit der Maxwellschen Theorie des elektromagnetischen Feldes. Seit der Veröffentlichung der Bohrschen Theorie ist mir keine Abhandlung bekannt geworden, welche diesen Widerspruch aufgeklärt hätte.

Es fällt mir auf, daß auf eine andere Seite der Bohrschen Theorie bisher nicht nachdrücklich hingewiesen worden ist, welche dem physikalischen Denken noch befremdlicher erscheinen muß als jener Widerspruch. Es ist dies die Annahme, daß die Frequenz ν_{ik} einer H-Serienlinie, die auf dem Wege zwischen zwei stabilen Bahnen des Elektrons um den positiven Kern ausgestrahlt wird, abhängt von der Nummer der Endbahn:

$$\nu_{ik} = \frac{i\,n_i - k\,n_k}{2}.$$

Nach Bohr soll das H-Elektron, wenn es von der Bahn k ausgeht, sowohl auf der Bahn $i = 1$ wie $i = 2$ wie $i = 3$ wieder zu einer stabilen Bewegung kommen können. Wenn es also nach dem Verlassen der Bahn k in einer bestimmten Frequenz zu strahlen beginnt, ist für deren Größe nicht allein bestimmend die Ausgangsbewegung und der momentane Abstand von der Ausgangsbahn oder vom positiven Kern, sondern auch die Lage, die erst später erreicht wird. Nach Bohr vermag das

H-Elektron, von derselben Bahn ausgehend, in demselben Abstand von ihr in verschiedenen Frequenzen zu emittieren je nach der Endbahn, welche es später erreicht; das Geschehen an dem H-Elektron in einem bestimmten Raumzeitpunkt wird mitbestimmt durch ein Geschehen in einem späteren Raumzeitpunkt. Gegenüber diesem neuartigen Denken ist man versucht zu fragen: woher weiß denn das Elektron beim Verlassen seiner Anfangsbahn bereits seine Endbahn oder nach welchen Rücksichten wählt es sich seine Endbahn, um bereits vor ihrer Erreichung auf seinem Wege entsprechend der gewählten Endbahn in einer bestimmten Frequenz zu emittieren?

Es wird von den Anhängern der Bohrschen Theorie erklärt, über den Mechanismus der Strahlung des H-Elektrons, welcher bei gleichzeitiger Änderung von Kernabstand und Umdrehungszahl die Frequenz seiner Strahlung unverändert läßt, wisse man noch nichts. Diese Erklärung wird den Physiker auf die Dauer wohl nicht befriedigen. Indes davon abgesehen, *steht die Aussage dieser Theorie über die Abhängigkeit der Frequenz der Strahlung von der Endbahn im Widerspruch mit der bis jetzt in der Physik üblichen und bewährten Denkweise, das Geschehen in einem Raumzeitpunkt nicht von einem späteren Zeitpunkt abhängig zu machen.*

3. Nach Bohr besteht das neutrale H_2-Molekül aus zwei getrennten positiven H-Kernen, um deren Verbindungsachse zwei Elektronen in Gegenstellung rotieren. Wird durch einen Stoß ein Elektron abgetrennt, so entsteht ein H_2^+-Molekülion. Dieses ist indes nach Bohr nicht stabil, sondern muß in ein H^+-Ion und ein H-Atom zerfallen.

Bohr bemerkt selbst, daß diese theoretische Folgerung im Widerspruch mit dem Nachweis von H_2^+-Ionen in den Kanalstrahlen steht. Er glaubt diesen Widerspruch mit der Annahme beheben zu können, daß bei diesem Nachweis die Zeit von der Entstehung der H_2^+-Ionen bis zum Ende ihrer elektromagnetischen Ablenkung kürzer als die Zeitdauer gewesen sei, welche ihr vollständiger Zerfall beansprucht. Diese Annahme ist indes gegenüber der Erfahrung unhaltbar. A. J. Dempster[1]) hat nämlich in Wasserstoff von sehr niedrigem

1) A. J. Dempster, Phys. Rev. 8. p. 660. 1916.

Druck unter Benutzung einer Wehneltkathode langsame Kanalstrahlen gemacht und unter diesen Umständen den Anteil der H^+-Strahlen im Verhältnis zu dem Anteil der H_2^+-Strahlen sehr klein gefunden.

Die Zeitdauer der Bewegung im elektromagnetischen Feld war hierbei von der Ordnung 10^{-7} sec. Nun könnte man meinen, es sei eben die Zeitdauer des Zerfalls des H_2^+-Ions noch größer. Indes rettet diese Ausflucht die Bohrsche Theorie nicht. In den Versuchen Dempsters erfolgt nämlich die Ionisierung durch Kathodenstrahlen vor der Kathode. Ehe die von diesen erzeugten Ionen von einem starken elektrischen Feld erfaßt und zu Kanalstrahlen gemacht werden, können sie zu einem erheblichen Bruchteil längere Zeit am Ende des Dunkelraumes sich aufhalten. Würden also die H_2^+-Ionen nicht stabil sein, sondern nach einer gewissen Zeit zerfallen und H^+-Ionen und ionisierbare H-Atome liefern, so wäre ein größerer Anteil von H^+-Strahlen in den Beobachtungen Dempsters zu erwarten.

Aber selbst wenn diese Beobachtungen nicht vorlägen, würde ein anderer Widerspruch zwischen der Bohrschen Theorie und der Erfahrung hinsichtlich des H_2^+-Ions bestehen. Das Banden- oder Viellinienspektrum des Wasserstoffs kann nämlich nicht das H_2-Molekül als Träger haben. Sonst müßte es wohl auch von Kathodenstrahlen, die langsamer als 11 Volt[1]) sind, zur Emission gebracht werden. Sein Träger ist vielmehr das H_2^+-Ion, wie ich daraus folgerte[2]), daß es gleichzeitig mit dem H_2^+-Ion an diesem von langsamen Kathodenstrahlen hervorgebracht wird. Es sind demnach dem H_2^+-Ion scharfe Frequenzen eigentümlich. Diese Eigenschaft wäre nicht zu erwarten, wenn das H_2^+-Ion unmittelbar nach seiner Erzeugung in eine mit seinem Zerfall endende Umwandlung eintreten würde.

---

1) Kathodenstrahlen von 11 Volt Geschwindigkeit vermögen bekanntlich H_2-Moleküle durch ihren Stoß zu ionisieren. Kathodenstrahlen von kleinerer Geschwindigkeit ionisieren H_2-Moleküle nicht und regen an ihnen auch keine sichtbare Lichtemission an (H. Rau, Würzburg. Ber. 1914).

2) J. Stark, Ann. d. Phys. 52. p. 221. 1917.

Das Auftreten von H_2^+-Strahlen von großer Lebensdauer und die Zugehörigkeit eines Spektrums scharfer Frequenzen zum H_2^+-Ion ist somit unvereinbar mit dem Bohrschen Modell des H_2-Moleküls.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität, November 1917.

(Eingegangen 18. Dezember 1917.)

3. *Zur Gravitationstheorie;* *von Hermann Weyl.*

Inhalt.

A. Zusätze zur allgemeinen Theorie.

§ 1. Herleitung eines Hamiltonschen Prinzips zur Lösung solcher Probleme, die bei unserer heutigen sehr lückenhaften Kenntnis der Materie behandelt werden können.

§ 2. Der Energieimpulssatz ist allgemein der Ausdruck dafür, daß das Hamiltonsche Prinzip für solche Variationen der Zustandsgrößen gilt, welche durch eine infinitesimale Deformation des vierdimensionalen Weltkontinuums hervorgebracht werden, wenn die Zustandsgrößen von der Deformation „mitgenommen" werden.

§ 3. Prinzipielles über den Zusammenhang zwischen Theorie und Beobachtung. Herleitung des Fermatschen Prinzips der kürzesten Ankunft für Lichtstrahlen im statischen Gravitationsfeld und eines analogen Prinzips für die Bahnkurve eines mit Ladung behafteten Massenpunktes unter dem Einfluß von Gravitation und Elektrizität.

B. Theorie des statischen axialsymmetrischen Feldes.

§ 4. Einfache Herleitung der Schwarzschildschen Lösung für einen Massenpunkt und Transformation auf ein anderes, für das Folgende wichtiges Koordinatensystem. Elektrostatisches und Gravitations-Feld eines geladenen Massenpunktes.

§ 5. Durch Konstruktion eines ausgezeichneten Koordinatensystems, der eindeutig bestimmten „kanonischen Zylinderkoordinaten", gelingt es, das Feld ruhender Massen, die rotationssymmetrisch verteilt sind, ebenso einfach zu ermitteln wie nach der Newtonschen Theorie; es besteht zwischen den Lösungen nach Newton und Einstein ein allgemeiner, durch elementare Funktionen ausdrückbarer Zusammenhang.

§ 6. Entsprechendes gilt für das elektrostatische und das Gravitationsfeld rotationssymmetrisch verteilter Ladungen. Die Abweichungen von der klassischen Theorie sind aber selbst in den Abmessungen des Atoms äußerst gering.

A. Zusätze zur allgemeinen Theorie.

§ 1. Ein Hamiltonsches Prinzip.

Von Hilbert[1]) sind im Anschluß an die Miesche Theorie[2]), in allgemeinerer Weise von H. A. Lorentz[3]) und von dem Begründer der Gravitationstheorie selbst[4]), die Gravitationsgleichungen auf ein Hamiltonsches Prinzip zurückgeführt worden. Dessen endgültige Formulierung scheitert freilich daran, daß wir die Hamiltonsche Funktion (Weltdichte der Wirkung) für die Materie nicht kennen, ja nicht einmal wissen, durch welche unabhängigen Zustandsgrößen die Materie zu beschreiben ist. Unter diesen Umständen scheint es mir von Wichtigkeit, *ein Hamiltonsches Prinzip* zu formulieren, *das so weit trägt, als unsere augenblickliche Kenntnis der Materie* (im weiten Einsteinschen Sinne, d. h. des Energie-Impulstensors) heute sicher *reicht*. Aus diesem Prinzip, das eine von den bisher angegebenen Formulierungen etwas abweichende Gestalt besitzt, sollen also als aus einer gemeinsamen Quelle folgende Gesetze entspringen:

1. Die *inhomogenen Gravitationsgleichungen*, zufolge deren der Energie-Impulstensor die Krümmung der Welt bestimmt. Der Energie-Impulstensor wird sich dabei allein aus demjenigen zusammensetzen, der für das elektromagnetische Feld im Äther gilt, und dem „kinetischen" Energie-Impulstensor der Materie im engeren Sinne $\varrho\, u_i u_k$, in welchem die invariante Massendichte ϱ auftritt und die Komponenten u_i $(i = 1, 2, 3, 4)$ der Vierergeschwindigkeit. Von der in wichtigen Punkten noch unaufgeklärten Konstitution der Materie und ihren Kohäsionskräften ist dabei also abgesehen;

2. die *Maxwell-Lorentzschen Gleichungen*, die wie in der Elektronentheorie dadurch einen konkreten Inhalt gewinnen, daß als elektrischer Strom nur der Konvektionsstrom auftritt;

3. das Gesetz für die *ponderomotorischen Kräfte* im elektromagnetischen Felde und die *mechanischen Gleichungen*, welche

1) Gött. Nachr. 1915, Sitzung vom 20. November.

2) Ann. d. Phys. **37**. p. 511. **39**. p. 1. 1912; **40**. p. 1. 1913.

3) Vier Abhandlungen in den Jahrgängen 1915 und 1916 der Versl. K. Akad. van Wetensch.

4) A. Einstein, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. **42**. p. 1111. 1916.

die Bewegung der Massen unter dem Einfluß dieser Kräfte und des Gravitationsfeldes bestimmen.

Es seien x_i die vier Koordinaten zur Festlegung der Weltpunkte[1]),

(1) $$g_{ik}\,dx_i\,dx_k$$

die invariante quadratische Differentialform (vom Trägheitsindex 3)[2]), deren Koeffizienten das Gravitationspotential bilden, und $\varphi_i\,dx_i$ die invariante lineare Differentialform, deren Koeffizienten φ_i die Komponenten des elektromagnetischen Viererpotentials sind. Das über irgendein Weltgebiet $\mathfrak{G}$ erstreckte Integral

$$-\frac{1}{2}\int H\,d\omega \quad \text{von} \quad H = g^{ik}\left(\left\{\begin{matrix} i\,k \\ r \end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix} r\,s \\ s \end{matrix}\right\} - \left\{\begin{matrix} i\,r \\ s \end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix} k\,s \\ r \end{matrix}\right\}\right)$$

bezeichne ich als die (in diesem Weltgebiet enthaltene) *Feldwirkung der Gravitation*, das Integral

$$\frac{1}{2}\int L\,d\omega \quad \text{von} \quad L = \frac{1}{2}F_{ik}F^{ik} = \frac{1}{2}g^{ij}g^{kh}F_{ik}F_{jh}$$

als die *Feldwirkung der Elektrizität*. Darin bedeuten

$$F_{ik} = \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} - \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k}$$

die Komponenten des elektromagnetischen Feldes, und $d\omega$ ist das vierdimensionale Volumelement

$$\sqrt{g}\,dx_1\,dx_2\,dx_3\,dx_4, \quad -g = \det.|g_{ik}|.$$

Dem „Felde" tritt in dieser phänomenologischen Theorie die „Substanz" gegenüber, ein dreidimensionales, sich bewegendes Kontinuum, das wir uns (mathematisch) in infinitesimale Elemente zerlegt denken. Jedem Element kommt eine bestimmte, unveränderliche Masse oder „Massenladung" dm und eine unveränderliche elektrische Ladung de zu; es korre-

1) In den Bezeichnungen schließe ich mich an A. Einsteins Abhandlung „Die Grundlage der allgemeinen Relativitätstheorie", Ann. d. Phys. 49. p. 769. 1916 an, insbesondere auch der bequemen Regel über das Fortlassen von Summenzeichen.

2) Jede quadratische Form läßt sich linear auf eine Summe und Differenz von Quadraten transformieren; die Zahl der negativen Glieder, die dabei auftreten, heißt der Trägheitsindex. Daß dieser durch die Form eindeutig bestimmt ist, bildet den Inhalt des „Trägheitsgesetzes der quadratischen Formen."

spondiert ihm als Ausdruck seiner Geschichte eine bestimmte Weltlinie, deren Richtung durch das Verhältnis der vier Differentiale $dx_1 : dx_2 : dx_3 : dx_4$ zu charakterisieren ist. Die Größe

$$\int \left\{ dm \int \sqrt{g_{ik}\, dx_i\, dx_k} \right\}, \tag{2}$$

in der sich das äußere Integral über die gesamte Substanz, das innere aber über denjenigen Teil der Weltlinie des Substanzelementes dm erstreckt, welcher innerhalb des Gebietes $\mathfrak{G}$ verläuft, nenne ich die *Substanzwirkung der Gravitation*. Wir setzen voraus, daß die Bewegung der Substanz in solcher Weise mit dem Gravitationsfeld verknüpft ist, daß die unter dem inneren Integralzeichen auftretende Quadratwurzel, die Eigenzeit ds, stets positiv ist. Wenn wir (2), was möglich ist, in ein über das Weltgebiet $\mathfrak{G}$ erstrecktes Integral $\int \varrho\, d\omega$ verwandeln, heiße die invariante Raum-Zeitfunktion ϱ die absolute Massendichte. Völlig analog zu (2) gebildet ist das Integral, das die *Substanzwirkung der Elektrizität darstellt*:

$$\int \left\{ de \int \varphi_i\, dx_i \right\};$$

die absolute elektrische Ladungsdichte ε ist definiert durch

$$\int_{\mathfrak{G}} \varepsilon\, d\omega = \int \left\{ de \int ds \right\}.$$

Das Hamiltonsche Prinzip lautet:

Die Summe aus Feld- und Substanzwirkung der Gravitation und Elektrizität ist in jedem Weltgebiet ein Extremum gegenüber beliebigen, an den Grenzen verschwindenden Variationen des elektromagnetischen und Gravitationsfeldes und ebensolchen raumzeitlichen Verschiebungen der sich bewegenden Substanzelemente.[1])

Variation der g^{ik} (bei ungeändertem elektromagnetischen Felde und ungeänderten Weltlinien der Substanz) ergibt die Einsteinschen Gravitationsgleichungen (I), Variation des elektromagnetischen Potentials φ_i die Maxwell-Lorentzschen Gleichungen

$$\frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial (\sqrt{g}\, F^{ik})}{\partial x_k} = J^i = \varepsilon \frac{dx_i}{ds}, \tag{II}$$

1) Dabei sind die Maßeinheiten rationell, d. h. so gewählt gedacht, daß die Lichtgeschwindigkeit c im leeren Raume $= 1$ ist und ebenso die Einsteinsche Konstante $8\pi\varkappa$ ($\varkappa = k/c^2$, k die Gravitationskonstante); elektrostatisches Maßsystem nach Heaviside.

die Variation der Weltlinien der Substanzelemente endlich die mechanischen Gleichungen

$$\text{(III)} \qquad \varrho\left(\frac{d^2x_i}{ds^2} + \left\{\begin{matrix} h\,k \\ i \end{matrix}\right\}\frac{dx_h}{ds}\frac{dx_k}{ds}\right) = p^i,$$

in denen p^i die kontravarianten Komponenten der Kraft sind, deren kovariante durch

$$p_i = F_{ik}\,J^k$$

gegeben sind. Diese Gesetze sind natürlich nicht unabhängig voneinander. Vielmehr sind die mechanischen Gleichungen (III) zusammen mit der Kontinuitätsgleichung der Materie eine mathematische Folge der Gesetze (I) und (II), wie man durch eine einfache Rechnung bestätigen kann.

§ 2. Der Energie-Impulssatz.

Nach den oben zitierten Autoren wird — wir kehren von der eben besprochenen phänomenologischen zu einer strengen, freilich heute nur ihrem allgemeinen Ansatze nach formulierbaren Theorie zurück — die Welt beherrscht von einem Wirkungsprinzip der folgenden Form

$$\int_\omega (H - M)\,d\omega = \text{Extremum}.$$

Die Weltdichte M der Wirkung des materiellen Vorganges ist dabei eine universelle Funktion der unabhängigen, diesen Vorgang charakterisierenden Zustandsgrößen, ihrer Ableitungen (erster, vielleicht auch höherer Ordnung) nach den Koordinaten x_i und der g^{ik}. So hängt in der Mieschen Theorie, um an ein konkretes Beispiel anzuknüpfen, M außer von den g^{ik} ab von den vier Komponenten φ_i des elektromagnetischen Potentials und den Feldkomponenten F_{ik}, die aus den φ_i durch Differentiation entspringen. Die Herleitung der mechanischen Gleichungen in der obigen phänomenologischen Theorie legte mir den Gedanken nahe, ob nicht allgemein *das Prinzip der Erhaltung von Energie und Impuls der Ausdruck dafür ist, daß das Hamiltonsche Prinzip insbesondere bei denjenigen unendlich kleinen Variationen erfüllt ist, welche durch eine infinitesimale Deformation der Welt in der Weise hervorgerufen werden, daß die Zustandsgrößen von dieser Deformation „mitgenommen" werden.* Das ist in der Tat der Fall, und es scheint

sich so die einfachste und naturgemäßeste Herleitung des Energieprinzips zu ergeben.

Setzen wir $M\sqrt{g} = \mathfrak{M}$, so ist der Energie-Impulstensor T_{ik} definiert durch die Gleichung für das totale Differential von $\mathfrak{M}$:

$$\frac{1}{\sqrt{g}}\,\delta\mathfrak{M} = -\,T_{ik}\,\delta g^{ik} + \frac{1}{\sqrt{g}}\,(\delta\mathfrak{M})_0\,,$$

wo $(\delta\mathfrak{M})_0$ diejenigen Terme zusammenfaßt, welche die Differentiale der materiellen Zustandsgrößen (z. B. der φ_i und F_{ik}) linear enthalten. Bei einer beliebigen Koordinatentransformation

$$\bar{x}_i = \bar{x}_i\,(x_1, x_2, x_3, x_4)$$

transformiert sich der kontravariante Tensor g^{ik} nach den Formeln

$$\bar{g}^{ik} = g^{\alpha\beta}\,\frac{\partial\,\bar{x}_i}{\partial\,x_\alpha}\,\frac{\partial\,\bar{x}_k}{\partial\,x_\beta}\,.$$

Wenn jene Transformation infinitesimal ist:

$$\bar{x}_i = x_i + \varepsilon\cdot\xi_i(x_1, x_2, x_3, x_4)$$

(ε bezeichnet die infinitesimale, d. h. gegen Null konvergierende Konstante), ergibt sich daraus für den Unterschied

$$\bar{g}^{ik}(\bar{x}) - g^{ik}(x) = \delta g^{ik}$$

der Werte von g^{ik} und $\bar{g}^{ik}$ für zwei Argumentsysteme (x) und $(\bar{x})$, welche im alten und neuen Koordinatensystem den gleichen Weltpunkt darstellen, die Gleichung:

$$\delta g^{ik} = \varepsilon\left(g^{\alpha k}\,\frac{\partial\,\xi_i}{\partial\,x_\alpha} + g^{i\beta}\,\frac{\partial\,\xi_k}{\partial\,x_\beta}\right).$$

Verfahren wir für die Zustandsgrößen des materiellen Vorgangs entsprechend, so erhalten wir, indem wir ausdrücken, daß bei einer derartigen infinitesimalen Transformation die Invariante M ungeändert bleibt, das Gesetz, nach dem der Energie-Impulstensor von den g^{ik} und den materiellen Zustandsgrößen abhängt.

Fassen wir ein Weltgebiet $\mathfrak{G}$ ins Auge, dem bei der Darstellung durch die Koordinaten x_i ein bestimmtes mathematisches Gebiet $\mathfrak{X}$ im Bereich jener Variablen x_i entspricht. Hat die obige infinitesimale Transformation die Eigenschaft, daß die Variationen ξ_i am Rande des Gebietes $\mathfrak{G}$ samt ihren Ableitungen verschwinden, so entspricht dem Weltgebiet $\mathfrak{G}$

in den neuen Variablen $\bar{x}_i$ genau das gleiche mathematische Gebiet $\mathfrak{X}$. Ich setze

$$\Delta g^{ik} = \bar{g}^{ik}(x) - g^{ik}(x) = \delta g^{ik} + \{\bar{g}^{ik}(x) - g^{ik}(\bar{x})\}$$
$$= \delta g^{ik} - \varepsilon \cdot \frac{\partial g^{ik}}{\partial x_a} \xi_a,$$

bilde also die Differenz von g^{ik} und $\bar{g}^{ik}$ an zwei Raumzeitstellen, deren zweite im neuen Koordinatensystem die gleichen Koordinatenwerte besitzt wie die erste im alten; ich nehme — mit anderen Worten — eine *virtuelle Verrückung* vor. Die gleiche Bedeutung hat Δ für alle übrigen Größen. Schreibe ich kurz dx für das Integrationselement $dx_1\,dx_2\,dx_3\,dx_4$, so ist $\int \mathfrak{M}\,dx$ eine Invariante, daher

$$\int_{\mathfrak{x}} \mathfrak{M}\,dx = \int_{\mathfrak{x}} \overline{\mathfrak{M}}(\bar{x})\,d\bar{x} = \int_{\mathfrak{x}} \overline{\mathfrak{M}}(x)\,dx;\ \text{mithin}\ \int_{\mathfrak{x}} \Delta\mathfrak{M}\cdot dx = 0.$$

Es ist aber

$$\Delta\mathfrak{M} = -\,\mathfrak{T}_{ik}\,\Delta g^{ik} + (\Delta\mathfrak{M})_0 \qquad (\mathfrak{T}_{ik} = \sqrt{g}\cdot T_{ik}).$$

Dabei ist folgendes zu beachten: Im transformierten Koordinatensystem gelten — ich wähle als Beispiel die Miesche Theorie — wie im ursprünglichen die Gleichungen

$$\frac{\partial\,\bar{\varphi}_k(\bar{x})}{\partial\,\bar{x}_i} - \frac{\partial\,\bar{\varphi}_i(\bar{x})}{\partial\,\bar{x}_k} = \bar{F}_{ik}(\bar{x}),$$

also, da es doch auf die Benennung der Variablen nicht ankommt,

$$\frac{\partial\,\bar{\varphi}_k(x)}{\partial\,x_i} - \frac{\partial\,\bar{\varphi}_i(x)}{\partial\,x_k} = \bar{F}_{ik}(x).$$

Die Relationen

$$\frac{\partial\,\varphi_k}{\partial\,x_i} - \frac{\partial\,\varphi_i}{\partial\,x_k} = F_{ik}$$

bleiben demnach erhalten, wenn wir von den Funktionen φ_i, F_{ik} zu den Funktionen $\bar{\varphi}_i$, $\bar{F}_{ik}$ derselben Variablen x_i übergehen; d. h. sie bleiben bei der Variation Δ (dagegen nicht bei der Variation δ) bestehen. Nach dem allgemeinen Wirkungsprinzip, in welchem wir die g^{ik} unvariiert lassen, d. h. *zufolge der Gesetze des materiellen Vorganges*, ist daher

$$\int_{\mathfrak{x}} (\Delta\mathfrak{M})_0\,dx = 0, \quad \text{also auch} \quad \int \mathfrak{T}_{ik}\,\Delta g^{ik}\cdot dx = 0.$$

Setzen wir darin den Ausdruck von Δg^{ik} ein und beseitigen

die Ableitungen der Verschiebungskomponenten durch partielle Integration, so haben wir

$$\int \left\{ \frac{\partial \mathfrak{T}_i^k}{\partial x_k} + \frac{1}{2} \frac{\partial g^{rs}}{\partial x_i} \mathfrak{T}_{rs} \right\} \xi_i \, dx = 0 ,$$

und damit sind die Energie-Impulsgleichungen

$$\frac{\partial \mathfrak{T}_i^k}{\partial x_k} + \frac{1}{2} \frac{\partial g^{rs}}{\partial x_i} \mathfrak{T}_{rs} = 0 \tag{3}$$

bewiesen.

Für eine Variation des Gravitationsfeldes, die an den Grenzen des Weltgebietes $\mathfrak{G}$ verschwindet, gilt

$$\delta \int H d\omega = \int (R_{ik} - \tfrac{1}{2} g_{ik} R) \, \delta g^{ik} \cdot d\omega ;$$

darin ist R_{ik} der symmetrische Riemannsche Krümmungstensor und die Invariante

$$R = g^{ik} R_{ik} .$$

Wenden wir die eben angestellte Überlegung statt auf M auf H an (daß H auch die Differentialquotienten der g^{ik} enthält, ist dabei ganz unwesentlich), so finden wir ohne Rechnung, daß der Tensor

$$R_{ik} - \tfrac{1}{2} g_{ik} R ,$$

an Stelle von T_{ik} gesetzt, die Gleichungen (3) identisch erfüllt. Der Energie-Impulssatz ist demnach nicht nur, wie wir soeben zeigten, eine mathematische Folge der Gesetze des materiellen Vorganges, sondern auch der Gravitationsgleichungen

$$R_{ik} - \tfrac{1}{2} g_{ik} R = - T_{ik} .$$

An die Stelle der alten Einteilung in Geometrie, Mechanik und Physik tritt in der Einsteinschen Theorie die Gegenüberstellung von materiellem Vorgang und Gravitation. Die Mechanik aber ist sozusagen die Eliminante aus beiden; denn das Bestehen des Energie-Impulssatzes ist einerseits eine Folge der Gesetze des materiellen Vorganges, andererseits die notwendige Bedingung dafür, daß die Materie dem Gravitationsgesetz gemäß der Welt ihre Maßbestimmung aufprägen kann. In dem System der materiellen und Gravitationsgesetze sind daher vier überschüssige Gleichungen enthalten; in der Tat müssen in der allgemeinen Lösung vier willkürliche Funktionen auftreten, da die Gleichungen ja

wegen ihrer invarianten Natur das Koordinatensystem der x_i völlig unbestimmt lassen.[1])

§ 3. Zusammenhang mit den Beobachtungen. Lichtstrahlen und Bahnkurven im statischen Gravitationsfeld.

Jene „objektive" Welt, welche die Physik aus der von uns unmittelbar erlebten Wirklichkeit herauszuschälen bestrebt ist, können wir nach ihrem bezeichenbaren Gehalt nur durch mathematische Begriffe erfassen. Um aber die Bedeutung, welche dieses mathematische Begriffssystem für die Wirklichkeit besitzt, zu kennzeichnen, müssen wir irgendwie seinen Zusammenhang mit dem unmittelbar Gegebenen zu beschreiben versuchen, eine Aufgabe der Erkenntnistheorie, die naturgemäß nicht mit physikalischen Begriffen allein, sondern nur durch beständige Berufung auf das im Bewußtsein anschaulich Erlebte geleistet werden kann. Von dieser Art ist etwa der Zusammenhang zwischen der Schwingungszahl eines elektromagnetischen Feldes und der Sinnesqualität „Farbe". Ganz allgemein scheint der auf das Sinnesepithel auftreffende Energie-Impulsstrom durch seine Intensität für die korrespondierende Empfindungsintensität, durch die Art seiner raumzeitlichen Veränderlichkeit für deren Qualität maßgebend zu sein. Ich möchte hier für ein sehr vereinfachtes Verhältnis von Subjekt und Objekt diesen Zusammenhang etwas genauer beschreiben.

Wir denken uns in der vierdimensionalen physikalischen Welt einzelne sich bewegende und Licht aussendende Massenpunkte, die Sterne. Wir legen der Einfachheit halber die geometrische Optik zugrunde, nach der die Weltlinien der von den Sternen ausgehenden Lichtsignale singuläre geodätische Linien sind. Allgemein lauten die Gleichungen einer geodätischen Weltlinie bei Benutzung eines geeigneten Parameters s:

$$\frac{d^2x_i}{ds^2} + \begin{Bmatrix} k\,h \\ i \end{Bmatrix} \frac{dx_k}{ds}\frac{dx_h}{ds} = 0. \tag{4}$$

Aus ihnen folgt

$$F \equiv g_{ik}\frac{dx_i}{ds}\frac{dx_k}{ds} = \text{const.}$$

1) Vgl. die Herleitung des Energie-Impulssatzes bei A. Einstein, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 42. p. 1111. 1916, und die Bemerkungen von D. Hilbert, Gött. Nachr. 1917 (Sitzung v. 23. Dez. 1916) über Kausalität.

Die singulären geodätischen Weltlinien sind dadurch gekennzeichnet, daß für sie diese Konstante insbesondere gleich Null ist (während sie für die Weltlinien von Massenpunkten positiv ausfällt). Das auffassende Bewußtsein, die „Monade", vereinfachen wir zu einem „Punktauge". In jedem Moment seines Lebens nimmt es eine bestimmte Raumzeitstelle ein, es beschreibt eine Weltlinie; die Punkte dieser Weltlinie erlebt es als in „zeitlicher Sukzession" aufeinander folgend. Wir fassen einen bestimmten Moment ins Auge; an der Stelle P, welche in ihm die Monade einnimmt, mögen die Gravitationspotentiale die Werte g_{ik} haben; dx_i seien die Komponenten des Elementes e seiner Weltlinie daselbst, das Verhältnis der dx_i bezeichnet deren Weltrichtung (Geschwindigkeit). Wir müssen voraussetzen, daß diese Richtung eine zeitartige ist, d. h. daß für sie

$$ds^2 = g_{ik}\, dx_i\, dx_k > 0$$

wird. Statt der Differentiale dx_i schreibe ich fortan, da alle unsere Betrachtungen sich auf die eine Stelle P beziehen, einfach x_i.

Zwei Linienelemente x_i, x_i' heißen orthogonal, wenn

$$g_{ik}\, x_i\, x_k' = 0$$

ist. Ich behaupte zunächst, daß alle (von P ausgehenden) Linienelemente, die zu dem zeitartigen e orthogonal sind, ihrerseits raumartig sind, daß sie also ein unendlich kleines dreidimensionales Gebiet $\mathfrak{R}$ aufspannen, welchem durch die Form $-ds^2$ eine positiv-definite Maßbestimmung aufgeprägt ist. Die Monade erlebt dieses Gebiet $\mathfrak{R}$ als seine unmittelbare „räumliche Umgebung". Um unsere Behauptung zu beweisen, nehmen wir e als vierte Koordinatenachse an; dann sind die ersten drei Komponenten von e gleich Null und $g_{44} > 0$. Wir können setzen

$$ds^2 = \sum_{i,k=1}^{4} g_{ik}\, x_i\, x_k = g_{44}\left(x_4 + \frac{g_{14}}{g_{44}} x_1 + \frac{g_{24}}{g_{44}} x_2 + \frac{g_{34}}{g_{44}} x_3\right)^2 - \text{quadr. F.}\,(x_1\, x_2\, x_3).$$

Führen wir

$$x_4 + \frac{g_{14}}{g_{44}} x_1 + \frac{g_{24}}{g_{44}} x_2 + \frac{g_{34}}{g_{44}} x_3$$

an Stelle des bisherigen x_4 als vierte Koordinate ein, so kommt also

$$ds^2 = g_{44}\, x_4^2 - Q\,(x_1\, x_2\, x_3)\,.$$

Da ds^2 den Trägheitsindex 3 besitzt, muß die quadratische Form Q positiv-definit sein. Alle und nur diejenigen Elemente, für welche jetzt $x_4 = 0$ ist, sind zu e orthogonal. Damit ist unsere Behauptung bewiesen. Wir sehen ferner, daß jedes Linienelement in eindeutiger Weise in zwei Summanden gespalten werden kann, von denen der eine parallel zu e ist (Komponenten besitzt, die denen von e proportional sind), der andere orthogonal zu e. Die Richtung dieses zweiten Summanden bezeichnen wir als die „Raumrichtung" des Linienelements. Verschiedene solche zu e orthogonale Raumrichtungen bilden Winkel miteinander, die in bekannter Weise mit Hilfe der für sie positiven quadratischen Form $-ds^2$ zu berechnen sind. Den so bestimmten Winkel der Raumrichtungen der Weltlinien zweier von zwei Sternen in P eintreffender Lichtsignale identifizieren wir mit dem Winkelunterschied der beiden Richtungen (im anschaulichen Sinne), in welchen das Punktauge in dem betrachteten Moment die beiden Sterne erblickt. Wir sehen diesen Richtungsunterschied als etwas wenigstens approximativ unmittelbar anschaulich Feststellbares an; in der Tat ist uns im Sehen nicht nur Qualitatives durch Empfindung gegeben, sondern dieses Qualitative als „räumlich Ausgebreitetes" (ein Moment, das sich in keiner Weise auf das Materiale der Empfindung zurückführen läßt). Durch Heranziehung geeigneter Beobachtungsinstrumente läßt sich die Winkelbeobachtung exakter gestalten; wobei dem Bewußtsein nur noch die Leistung zufällt, die Unterscheidbarkeit oder Ununterscheidbarkeit zweier Richtungen (Deckung von Fadenkreuz und Sternort, Ablesung am Teilkreis) zu konstatieren. — Dieses einfache Schema genügt jedenfalls für die prinzipielle Beschreibung der Art und Weise, in welcher Sternbeobachtungen zur Kontrolle der Einsteinschen Theorie benutzt werden können.

Im Anschluß an das Vorige möchte ich noch zeigen, wie man am einfachsten aus dem allgemeinen Prinzip „Die Weltlinie eines Lichtsignals ist eine singuläre geodätische Linie" im Falle des statischen Gravitationsfeldes *das Fermatsche Prinzip der kürzesten Ankunft* herleiten kann. Wählen wir den Parameter s zur Darstellung einer geodätischen Linie so, wie es den Gleichungen (4) entspricht, so ist sie charakterisiert durch das Variationsprinzip

(5) $$\delta \int F ds = 0,$$

gültig für eine virtuelle Verrückung, bei der die Enden des betrachteten Weltlinienstückes fest bleiben. (Außer für die singulären Weltlinien kann man statt dessen auch von der Gleichung

$$\delta \int \sqrt{F}\, ds = 0$$

ausgehen.) Im statischen Falle setzen wir $x_4 = t$; die quadratische Grundform (1) hat die Gestalt

$$f dt^2 - d\sigma^2,$$

wo $d\sigma^2$ eine positive quadratische Form der Raumdifferentiale dx_1, dx_2, dx_3 ist, deren Koeffizienten ebenso wie f, das Quadrat der Lichtgeschwindigkeit, von der Zeit t unabhängig sind. In diesem Falle gilt, wenn wir nur t variieren,

(6) $$\delta \int F ds = 2 \int f \frac{dt}{ds} d\delta t = \left[2 f \frac{dt}{ds} \delta t \right] - 2 \int \frac{d}{ds} \left(f \frac{dt}{ds} \right) \delta t\, ds.$$

Mithin muß

$$f \frac{dt}{ds} = \text{const.} = E$$

sein. Lassen wir die Voraussetzung, daß außer δx_1, δx_2, δx_3 auch δt an den Enden des Integrationsintervalls verschwindet, fallen, so haben wir, wie aus (6) weiter hervorgeht, (5) zu ersetzen durch

(7) $$\delta \int F ds = \left[2 E \delta t \right] = 2 \delta \int E dt.$$

Variieren wir die räumliche Bahnkurve des Lichtsignals beliebig unter Festhaltung der Enden, denken uns aber die variierte Kurve gleichfalls mit Lichtgeschwindigkeit durchlaufen, so gilt für die ursprüngliche wie für die variierte Kurve

$$F = 0, \qquad d\sigma = \sqrt{f} \cdot dt,$$

und (7) geht über in

$$\delta \int dt = 0 \quad \text{oder} \quad \delta \int \frac{d\sigma}{\sqrt{f}} = 0,$$

d. i. in das Fermatsche Prinzip. Die Zeit ist jetzt ganz eliminiert; die letzte Formulierung bezieht sich allein auf die räumliche Bahn des Lichtstrahls und gilt für jedes Stück derselben, wenn dieses beliebig unter Festhaltung seines Anfangs- und Endpunktes variiert wird.

Die gleiche Methode können wir anwenden, um ein Minimalprinzip für die Bahnkurve eines Massenpunktes im statischen Gravitationsfeld zu ermitteln. Nehmen wir sogleich an, daß der Punkt von der Masse m außerdem noch eine elektrische Ladung e trägt und einem elektrostatischen Felde vom Potential Φ ausgesetzt ist. Nach § 1 lautet dann das Variationsprinzip, wenn ds das Differential der Eigenzeit bedeutet,

$$\delta\left\{m\int ds + e\int \Phi\, dt\right\} = 0. \tag{8}$$

Variieren wir nur t, nicht die Raumkoordinaten, so ist die linke Seite

$$-\int\left\{mf\frac{dt}{ds} + e\Phi\right\} d\delta t,$$

Also ist

$$mf\frac{dt}{ds} + e\Phi = \text{const.} = E, \tag{9}$$

und das Variationsprinzip (8) muß, wenn wir die Voraussetzung, daß außer δx_1, δx_2, δx_3 auch δt an den Enden des Integrationsintervalls verschwindet, aufgeben, durch

$$\delta\left\{m\int ds + e\int \Phi\, dt\right\} = [E\,\delta t] = \delta\int E\, dt \tag{10}$$

ersetzt werden. Führen wir in (9) den Wert

$$ds = \sqrt{f\,dt^2 - d\sigma^2}$$

ein und setzen zur Abkürzung

$$U = \frac{E - e\Phi}{\sqrt{f}},$$

so ergibt sich das Geschwindigkeitsgesetz

$$\boxed{\frac{U\,d\sigma}{\sqrt{f(U^2 - m^2)}} = dt.} \tag{11}$$

Denken wir uns die beliebig unter Festhaltung ihrer Enden variierte räumliche Bahnkurve insbesondere nach diesem selben Geschwindigkeitsgesetz wie die Ausgangskurve durchlaufen, so ist (9) auch für die variierte Kurve gültig. Daher bekommen wir aus (10):

$$\delta\int\left\{\frac{m^2 f}{E - e\Phi} - (E - e\Phi)\right\} dt = \delta\int\frac{\sqrt{f}(m^2 - U^2)}{U}\, dt = 0.$$

Darin können wir den Ausdruck (11) für dt einsetzen, da diese Gleichung ja voraussetzungsgemäß bei der Variation bestehen

bleibt; dadurch wird die Zeit vollständig eliminiert und wir finden, *daß die räumliche Bahnkurve durch das Minimalprinzip*

$$\boxed{\delta \int \sqrt{U^2 - m^2}\, d\sigma = 0}$$

charakterisiert ist.[1])

B. Theorie des statischen rotationssymmetrischen Gravitationsfeldes.

§ 4. Massenpunkt ohne und mit elektrischer Ladung.

Für das Folgende ist es nötig, zu der Schwarzschildschen Bestimmung des Gravitationsfeldes eines ruhenden Massenpunktes[2]) einige Bemerkungen zu machen. Ein dreidimensionales kugelsymmetrisches Linienelement hat bei Benutzung geeigneter Koordinaten notwendig die Gestalt

$$d\sigma^2 = \mu(dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2) + l(x_1 dx_1 + x_2 dx_2 + x_3 dx_3)^2,$$

wo μ und l nur von der Entfernung

$$r = \sqrt{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2}$$

abhängen. Über die Skala, in der diese Entfernung gemessen wird, kann noch so verfügt werden, daß $\mu = 1$ ausfällt; das möge geschehen. Für das vierdimensionale Linienelement haben wir den Ansatz zu machen

$$ds^2 = f\, dx_4^2 - d\sigma^2,$$

wo auch f nur eine Funktion von r ist. Setzen wir noch

$$1 + lr^2 = h$$

und die Wurzel aus der Determinante hf gleich w, so ergibt eine kurze Rechnung, die wir zweckmäßig für den Punkt $x_1 = r$, $x_2 = 0$, $x_3 = 0$ durchführen, für

$$H = g^{ik}\left(\begin{Bmatrix} i\,k \\ r \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} r\,s \\ s \end{Bmatrix} - \begin{Bmatrix} i\,r \\ s \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} k\,s \\ r \end{Bmatrix}\right) \text{ den Wert } -\frac{2lr}{h}\cdot\frac{w'}{w}.$$

Der Akzent bedeutet die Ableitung nach r. Ferner sei

$$-\frac{lr^3}{h} = \left(\frac{1}{h} - 1\right) r = v;$$

---

1) Vgl. auch T. Levi-Civita, „Statica Einsteiniana", Rend. d. R. Accad. dei Lincei 26. p. 464. 1917.

2) Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. 7. p. 189. 1916.

dann hat man also das Variationsproblem

$$\delta \int v w' \, dr = 0 \quad \text{oder} \quad \delta \int w v' \, dr = 0$$

zu lösen; dabei dürfen v und w als die unabhängig zu variierenden Funktionen betrachtet werden. Variation von v ergibt

$$w' = 0 , \quad w = \text{const.}$$

und bei geeigneter Verfügung über die noch willkürliche Maßeinheit der Zeit: $w = 1$. Variation von w ergibt

$$v' = 0, \quad v = \text{const.} = -2a;$$

$$f = \frac{1}{h} = 1 - \frac{2a}{r} .$$

a hängt mit der Masse m durch die Gleichung $a = \varkappa m$ zusammen; wir nennen a den *Gravitationsradius der Masse* m.

Zur Veranschaulichung der Geometrie mit dem Linienelement $d\sigma^2$ beschränken wir uns auf die durch das Zentrum gehende Ebene $x_3 = 0$. Führen wir in ihr Polarkoordinaten ein

$$x_1 = r \cos \vartheta , \quad x_2 = r \sin \vartheta ,$$

so wird

$$d\sigma^2 = h \, dr^2 + r^2 \, d\vartheta^2 .$$

Dieses Linienelement charakterisiert die Geometrie, die auf dem folgenden Rotationsparaboloid im Euklidischen Raum mit den rechtwinkligen Koordinaten x_1, x_2, z gilt:

$$z = \sqrt{8a(r - 2a)},$$

wenn dasselbe durch orthogonale Projektion auf die Ebene $z = 0$ mit den Polarkoordinaten r, ϑ bezogen wird. Die Projektion bedeckt das Äußere des Kreises $r \geqq 2a$ doppelt, das Innere überhaupt nicht. Bei natürlicher analytischer Fortsetzung wird also der wirkliche Raum in dem zur Darstellung benutzten Koordinatenraum der x_i das durch $r \geqq 2a$ gekennzeichnete Gebiet doppelt überdecken. Die beiden Überdeckungen sind durch die Kugel $r = 2a$, auf der sich die Masse befindet und die Maßbestimmung singulär wird, geschieden, und man wird jene beiden Hälften als das „Äußere" und das „Innere" des Massenpunktes zu bezeichnen haben.

Vielleicht wird das noch deutlicher durch Einführung eines andern Koordinatensystems, auf das ich die Schwarzschildschen Formeln ohnehin um der weiteren Entwick-

lungen willen transformieren muß. Die Transformationsformeln sollen lauten

$$x_1' = \frac{r'}{r} x_1, \quad x_2' = \frac{r'}{r} x_2, \quad x_3' = \frac{r'}{r} x_3; \quad r = \left(r' + \frac{a}{2}\right)^2 \cdot \frac{1}{r'}.$$

Lasse ich nach Durchführung der Transformation die Akzente wieder fort, so ergibt sich

$$(12) \quad d\sigma^2 = \left(1 + \frac{a}{2r}\right)^4 (dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2), \quad f = \left(\frac{r - a/2}{r + a/2}\right)^2.$$

In den neuen Koordinaten ist das Linienelement des Gravitationsraumes also dem Euklidischen *konform*; das lineare Vergrößerungsverhältnis ist

$$\left(1 + \frac{a}{2r}\right)^2;$$

$d\sigma^2$ ist regulär für alle Werte $r > 0$, f ist durchweg positiv und wird nur für

$$r = \frac{a}{2}$$

zu Null. Der Umfang des Kreises $x_1^2 + x_2^2 = r^2$ beträgt

$$2\pi r \left(1 + \frac{a}{2r}\right)^2;$$

diese Funktion nimmt, wenn wir r abnehmend die Werte von $+\infty$ ab durchlaufen lassen, monoton ab bis zum Werte $4\pi a$, der für

$$r = \frac{a}{2}$$

erreicht wird, beginnt aber dann, wenn r weiter zu Null abnimmt, wieder zu wachsen, und zwar schließlich über alle Grenzen. Nach der obigen Auffassung würde hier das Gebiet

$$r > \frac{a}{2}$$

dem Äußern,

$$r < \frac{a}{2}$$

dem Innern des Massenpunktes entsprechen. Bei analytischer Fortsetzung wird

$$\sqrt{f} = \frac{r - a/2}{r + a/2}$$

im Innern negativ, so daß also dort für einen ruhenden Punkt kosmische Zeit (x_4) und Eigenzeit gegenläufig sind. (In der Natur kann selbstverständlich nur immer ein bis an die singuläre Kugel nicht heranreichendes Stück der Lösung verwirklicht sein.)

Trägt der Massenpunkt eine elektrische Ladung und ist Φ das elektrostatische Potential, so lautet das Wirkungsprinzip bei Zugrundelegung des CGS-Systems

$$\delta \int \left(v w' + \frac{\varkappa}{c^2} \frac{\Phi'^2 r^2}{w} \right) d\tau = 0 .$$

Variation von v ergibt wie oben

$$w' = 0 , \quad w = \text{const.} = 1 ,$$

Variation von Φ

$$\frac{d}{d\tau} \left(\frac{r^2 \Phi'}{w} \right) = 0 , \quad \text{daraus} \quad \Phi = \frac{e}{r} .$$

Für das elektrostatische Potential ergibt sich also die gleiche Formel wie ohne Berücksichtigung der Gravitation. Die Konstante e ist die elektrische Ladung (in gewöhnlichem elektrostatischen Maße). Variiert man aber w, so kommt

$$v' + \frac{\varkappa}{c^2} \frac{\Phi'^2 r^2}{w^2} = 0$$

und daraus

$$v = -2a + \frac{\varkappa}{c^2} \frac{e^2}{r} , \qquad \frac{1}{h} = f = 1 - \frac{2a}{r} + \frac{\varkappa}{c^2} \frac{e^2}{r^2} .$$

In f tritt, wie man sieht, außer dem von der Masse abhängigen Glied $-2a/r$ noch ein elektrisches Zusatzglied auf. $a = \varkappa m$ ist wieder der Gravitationsradius der Masse m. Ganz analog wird die Länge

$$a' = \frac{e\sqrt{\varkappa}}{c}$$

als *Gravitationsradius der elektrischen Ladung* e zu bezeichnen sein. In Entfernungen r vergleichbar mit a ist das Massenglied, in Entfernungen $r \sim a'$ aber das elektrische Glied ~ 1. f bleibt für alle Werte von r positiv, wenn $|a'| > a$ ist; für ein Elektron ist der Quotient a'/a von der Größenordnung 10^{20}. In Entfernungen, die mit

$$a'' = \frac{e^2}{mc^2}$$

vergleichbar sind, haben das Massenglied und das elektrische Glied im Gravitationspotential f die gleiche Größenordnung; erst wenn r groß gegen a'', gilt das Superpositionsprinzip in dem Sinne, daß das elektrostatische Potential durch die Ladung, das Gravitationspotential durch die Masse mittels der gewöhnlichen Formeln bestimmt ist. Demnach wird man

a'', eine Größe, die in andern Zusammenhängen als „Radius des Elektrons" auftritt, jedenfalls als den Radius seiner Wirkungssphäre betrachten können. Es besteht die Relation $a' = \sqrt{a \cdot a''}$.

Nachdem das Feld des mit elektrischer Ladung behafteten Massenpunktes aufgestellt ist, kann man nach dem letzten Absatze von § 3 leicht die Bewegung eines den Kraftwirkungen dieses Feldes unterliegenden Probekörpers berechnen, dessen Masse und Ladung gegenüber der felderzeugenden schwach ist; das Problem wird wie im ladungslosen Falle (Planetenbewegung[1]) streng durch elliptische Funktionen gelöst.

§ 5. Das Feld rotationssymmetrisch verteilter Massen.

Sich in den Besitz strenger Lösungen der Gravitationsgleichungen zu setzen, scheint mir namentlich von Wichtigkeit mit Rücksicht auf die Frage nach den Vorgängen im Atom. Denn es ist möglich, daß in diesen Abmessungen die Nichtlinearität der exakten Naturgesetze wesentlich in Betracht kommt. Den Mathematikern ist seit langem bekannt, daß bei nichtlinearen Differentialgleichungen, was vor allem ihre Singularitäten betrifft, Verhältnisse vorliegen, welche gegenüber den bei linearen Gleichungen auftretenden außerordentlich kompliziert, unerwartet und vorerst noch ganz und gar unbeherrschbar sind. Es ist den Physikern bekannt, daß sich im Innern des Atoms eigentümliche Vorgänge abspielen müssen, zu denen das vom Superpositionsprinzip beherrschte Kräftespiel der sichtbaren Welt keine Analoga aufweist. Ich glaube, daß diese beiden Dinge in engem Zusammenhange miteinander stehen können, ja daß von daher vielleicht sogar die endgültige Deutung der Quantentheorie zu erwarten ist. Um solcher, heute freilich noch in weiter Ferne liegenden Zwecke willen schien es mir zunächst von Interesse zu sein, das Gravitationsfeld rotationssymmetrisch verteilter Massen und Ladungen nach der Einsteinschen Theorie strenge zu bestimmen. Das soll hier für den Fall der Ruhe geschehen; die Untersuchung führt zu überraschend einfachen Ergebnissen.

1) K. Schwarzschild, l. c.

Als Koordinaten treten auf: 1. die Zeit $x_4 = t$; 2. eine ausgezeichnete Raumkoordinate, der Drehwinkel $x_3 = \vartheta$ um die Rotationsachse, mit der Periode 2π; $\vartheta = \text{const.}$ ist eine an die Rotationsachse ansetzende Meridianhalbebene. In dieser haben wir 3. zur Festlegung ihrer Punkte zwei Koordinaten x_1, x_2, die wir sogleich genauer normieren werden. Das Linienelement muß die Gestalt haben

$$ds^2 = f\,dx_4^2 - d\sigma^2 ,$$

wo

$$d\sigma^2 = (h_{11}\,dx_1^2 + 2h_{12}\,dx_1\,dx_2 + h_{22}\,dx_2^2) + l\,dx_3^2 ;$$

die Koeffizienten f, l; h_{11}, h_{12}, h_{22} sind Funktionen nur von x_1 und x_2. Nach einem allgemeinen Satz über positive quadratische Differentialformen von zwei Variablen ist es möglich, die Koordinaten x_1, x_2 genauer so zu wählen, daß der in Klammern gesetzte Teil mit den Koeffizienten h die „isotherme" Form

$$h\,(dx_1^2 + dx_2^2)$$

bekommt; damit ist dann das Variablenpaar x_1, x_2 bis auf eine konforme Abbildung bestimmt. Nach solcher Wahl der Variablen werde allgemein für irgend zwei Funktionen α, β von x_1, x_2

$$[\alpha, \beta] = \frac{\partial \alpha}{\partial x_1}\frac{\partial \beta}{\partial x_1} + \frac{\partial \alpha}{\partial x_2}\frac{\partial \beta}{\partial x_2}$$

gesetzt. Führe ich $r = \sqrt{lf}$ ein, so ist die Wurzel aus der Determinante

$$\sqrt{g} = w = hr .$$

Für die Wirkungsdichte H gilt allgemein die Formel

$$2\mathfrak{H} = 2H\sqrt{g} = \left\{ \begin{matrix} ik \\ r \end{matrix} \right\} \frac{\partial (g^{ik}\sqrt{g})}{\partial x_r} - \left\{ \begin{matrix} ir \\ r \end{matrix} \right\} \frac{\partial (g^{ik}\sqrt{g})}{\partial x_k} .$$

In unserem Falle ist das erste Glied gleich

$$\sum_{i=1}^{4}\sum_{r=1}^{2} \left\{ \begin{matrix} ii \\ r \end{matrix} \right\} \frac{\partial (g^{ii}\sqrt{g})}{\partial x_r} = \sum_{i=3}^{4}\sum_{r=1}^{2} ;$$

man findet dafür sofort

$$\mathfrak{H}' = \frac{1}{2h}\left(\left[\frac{w}{l}, l \right] + \left[\frac{w}{f}, f \right] \right) .$$

Das zweite Glied aber wird

$$\mathfrak{H}'' = -\frac{1}{\sqrt{g}} \sum_{i=1}^{2} \frac{\partial \sqrt{g}}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial (g^{ii}\sqrt{g})}{\partial x_i} = \frac{[w, r]}{w} .$$

Nun ist

$$\left[\frac{w}{f}, f\right] = -w\frac{[f,f]}{f^3} + \frac{[w,f]}{f}$$
$$= -w\,[\lg f, \lg f] + r\,[h, \lg f] + h\,[r, \lg f],$$

also, wenn $\lg h = \mu$ ist,

$$\frac{1}{h}\left[\frac{w}{f}, f\right] = -r\,[\lg f, \lg f] + r\,[\mu, \lg f] + [r, \lg f].$$

Bildet man ebenso den andern Summanden von $\mathfrak{H}'$ und beachtet, daß

$$2\lg r = \lg l + \lg f$$

ist, so kommt

$$\mathfrak{H}' = r\,[\mu, \lg r] + [r, \lg r] - \tfrac{1}{2}r\,([\lg f, \lg f] + [\lg l, \lg l]).$$

Führen wir

$$\lambda = \lg\sqrt{l/f}$$

ein, so ist

$$\tfrac{1}{2}([\lg f, \lg f] + [\lg l, \lg l]) = [\lg r, \lg r] + [\lambda, \lambda].$$

Damit finden wir

$$\mathfrak{H}' = [\mu, r] - r\,[\lambda, \lambda].$$

Schließlich ist

$$\mathfrak{H}'' = \frac{[w,r]}{w} = \frac{[r,r]}{r} + \frac{[h,r]}{h} = 4\,[\sqrt{r}, \sqrt{r}] + [\mu, r].$$

So haben wir insgesamt

$$\mathfrak{H} = \tfrac{1}{2}(\mathfrak{H}' + \mathfrak{H}'') = [\mu, r] - \tfrac{1}{2}r\,[\lambda, \lambda] + 2[\sqrt{r}, \sqrt{r}].$$

Zur Formulierung des Wirkungsprinzipes müssen wir bilden

$$\delta\int \mathfrak{H}\,dx_1\,dx_2$$

für Variationen $\delta\mu$, $\delta\lambda$, δr, die am Rande des (beliebigen) Integrationsgebietes verschwinden. Setzen wir allgemein

$$\Delta^2\alpha = \frac{\partial^2\alpha}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2\alpha}{\partial x_2^2} \quad \text{und} \quad \Delta\alpha = \frac{1}{r}\left\{\frac{\partial}{\partial x_1}\left(r\frac{\partial\alpha}{\partial x_1}\right) + \frac{\partial}{\partial x_2}\left(r\frac{\partial\alpha}{\partial x_2}\right)\right\},$$

so verwandelt sich durch partielle Integration

$$\delta\int \mathfrak{H}\,dx_1\,dx_2 \quad \text{in} \quad \int \delta\mathfrak{H}^*\,dx_1\,dx_2,$$

wo

$$\delta\mathfrak{H}^* = -\delta\mu\cdot\Delta^2 r + \delta\lambda\cdot r\,\Delta\lambda$$
$$-\delta r\left(\Delta^2\mu + \tfrac{1}{2}[\lambda\lambda] + \frac{2}{\sqrt{r}}\Delta^2\sqrt{r}\right).$$

Für ruhende (ungeladene) Materie, deren Spannung zu vernachlässigen ist, besteht der Energie-Impulstensor T_{ik} aus der einzigen Komponente

$$T_{44} = \frac{\varrho}{g^{44}} \quad (\varrho = \text{absolute Massendichte}),$$

und es ist

$$\delta \mathfrak{M} \equiv -\sqrt{g}\, T_{ik}\, \delta g^{ik} = -\varrho \sqrt{g} \cdot \frac{\delta g^{44}}{g^{44}} = \varrho h r \delta \lg f = \varrho^* (\delta r - r \delta \lambda)$$
$$(\varrho^* = h \varrho).$$

Nach dem Wirkungsprinzip muß nun dieses Differential $\delta \mathfrak{M}$ mit $\delta \mathfrak{H}^*$ Koeffizient für Koeffizient übereinstimmen. Das ergibt zunächst (Koeffizient von $\delta \mu$):

$$\boxed{\Delta^2 r = 0.}$$

r ist demnach in der $x_1 x_2$-Ebene eine Potentialfunktion. Bezeichnet z die konjugierte Potentialfunktion, so daß $z + i r$ eine analytische Funktion von $x_1 + i x_2$ ist, so ist der Übergang von x_1, x_2 zu z, r eine konforme Abbildung. Wir können daher von vornherein annehmen, daß

$$z = x_1, \quad r = x_2$$

ist. In der Definition der Operationssymbole [ ], Δ, Δ^2 ersetze man demgemäß x_1, x_2 durch z und r. Das Koordinatensystem ist nunmehr bis auf eine willkürliche additive Konstante in z vollständig eindeutig bestimmt. Auf der Rotationsachse muß, damit das Linienelement daselbst regulär bleibt, r verschwinden. z, r, ϑ bezeichne ich als *kanonische Zylinderkoordinaten*; *die zugehörige kanonische Form des Linienelements lautet*

$$f\, dt^2 - \left\{ h\,(dz^2 + dr^2) + \frac{r^2 d\vartheta^2}{f} \right\}.$$

Der „Euklidische" Fall ist darin mit $f = 1$, $h = 1$ enthalten. Wir stellen aber allgemein, um uns geometrisch ausdrücken zu können, den Gravitationsraum dar durch einen Euklidischen Bildraum mit den Zylinderkoordinaten z, r, ϑ. Die Abbildung der beiden Räume aufeinander durch die kanonischen Koordinaten ist eindeutig bestimmt bis auf eine willkürlich bleibende Translation des Euklidischen Bildraumes in Richtung der z-Achse. In diesem Bildraum ist

$$\Delta = \frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial}{\partial z} \left(r \frac{\partial}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) \right\}.$$

der gemeine Potentialoperator für rotationssymmetrische Funktionen.

Gleichsetzung der Koeffizienten von $\delta\lambda$ in

$$\delta\,\mathfrak{H}^* = \delta\,\mathfrak{M}$$

liefert

$$\Delta\lambda = -\varrho^*, \tag{13}$$

Gleichsetzung der Koeffizienten von δr:

$$\Delta^2\mu + \frac{1}{2}[\lambda,\lambda] - \frac{1}{2r^2} = -\varrho^*. \tag{14}$$

Betrachten wir zunächst (13) und führen $\psi = \lg\sqrt{f}$ ein; dann ist

$$\lambda = \lg r - 2\psi$$

und daher

$$\Delta\psi = \tfrac{1}{2}\varrho^*, \tag{15}$$

oder, wenn wir zu den Maßeinheiten des CGS-Systems zurückkehrend, rechts den Faktor $8\pi\varkappa$ hinzufügen,

$$\boxed{\Delta\psi = 4\pi\varkappa\varrho^*;}$$

und zwar kommt diejenige Lösung ψ in Frage, die auf der Rotationsachse regulär ist. Damit sind wir im kanonischen Koordinatensystem zu der gewöhnlichen Poissonschen Gleichung gelangt; da sie linear ist, gilt für $\psi = \lg\sqrt{f}$ das Superpositionsprinzip.

Für den unendlich dünnen Ring, der von dem Flächenelement $dr\,dz$ der kanonischen r,z-Ebene bei der Rotation um die z-Achse beschrieben wird, findet man als Lösung der Poissonschen Gleichung, wenn

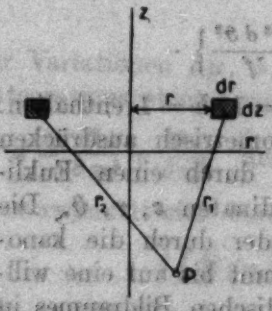


Fig. 1.

$$2\pi\varrho^* r\,dr\,dz = m$$

gesetzt wird, wie bekannt,

$$\psi = -\frac{\varkappa m}{R}.$$

R, die „Entfernung" des Aufpunktes P vom Ringe, ist das arithmetisch-geometrische Mittel aus den Entfernungen r_1, r_2 des Punktes P von den beiden Durchstoßpunkten des Ringes mit der Meridianebene, in welcher P gelegen ist:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \frac{d\omega}{\sqrt{r_1 \cos^2 \omega + r_2 \sin^2 \omega}};$$

alle Ausdrücke im Euklidischen Sinne verstanden, bezogen auf die kanonischen Koordinaten! Ist nur dieser Ring mit Masse behaftet, so wird

$$\sqrt{f} = e^{-\frac{\varkappa m}{R}};$$

das ist für große R gleich

$$1 - \frac{\varkappa m}{R}.$$

m erweist sich damit als die im Ringe enthaltene gravitierende Masse und ϱ^* somit als die *Massendichte im kanonischen Koordinatensystem*. — Wir sind zu folgendem einfachen Resultat gelangt:

Ist die (rotationssymmetrische) *Massenverteilung im kanonischen Koordinatensystem bekannt und* $c^2\psi$ *ihr Newtonsches Potential, so ist nach der Einsteinschen Theorie*

$$\sqrt{f} = e^{\psi}.$$

Auch in die Gleichung (14) führen wir ψ statt λ ein; es ist

$$[\lambda, \lambda] = \frac{1}{r^2} - \frac{4}{r}\frac{\partial \psi}{\partial r} + 4[\psi, \psi].$$

Multiplizieren wir dann (14) mit $\frac{1}{4}$, addieren (15) oder

$$\Delta^2 \psi + \frac{1}{r}\frac{\partial \psi}{\partial r} = \frac{1}{2}\varrho^*$$

und nehmen als Unbekannte

$$\gamma = \lg \sqrt{hf} = \frac{\mu}{2} + \psi,$$

so bekommen wir

$$\boxed{\Delta^2 \gamma = -[\psi, \psi],} \tag{16}$$

d. i. eine Poissonsche Gleichung in der r, z-Ebene. Damit das Linienelement auf der Rotationsachse regulär bleibt, muß auf ihr γ verschwinden; es ist also diejenige eindeutig bestimmte Lösung der Poissonschen Gleichung in der Meridianhalbebene für γ zu nehmen, die im Unendlichen und auf der Rotationsachse verschwindet. Begnügen wir uns übrigens mit derjenigen Approximation, die sich durch Streichung der quadratischen Glieder ergibt, so ist $\gamma = 0, h = 1/f$ zu setzen. —

Es ist sehr instruktiv, zu verfolgen, wie sich in die eben entwickelte allgemeine Theorie der rotationssymmetrischen Massenverteilung der *Massenpunkt* einordnet. Wir gehen von der Darstellung (12) aus und führen darin statt der „rechtwinkligen" Koordinaten x_i Zylinderkoordinaten ein:

$$x_1 = r\cos\vartheta, \quad x_2 = r\sin\vartheta, \quad x_3 = z;$$

das in (12) auftretende r muß dann natürlich durch $\sqrt{r^2+z^2}$ ersetzt werden. Darauf bewerkstelligen wir in der Meridianhalbebene die konforme Transformation

$$(r+iz) - \frac{(a/2)^2}{r+iz} = r^* + iz^* \qquad (\vartheta = \vartheta^*);$$

dann nimmt unser Linienelement in der Tat die kanonische Form an, und zwar ergibt die Rechnung:

$$f = \frac{\frac{r_1+r_2}{2} - a}{\frac{r_1+r_2}{2} + a}, \qquad hf = \frac{\left(\frac{r_1+r_2}{2} - a\right)\left(\frac{r_1+r_2}{2} + a\right)}{r_1 r_2},$$

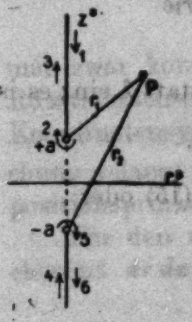


Fig. 2.

wo die Bedeutung von r_1, r_2 aus Fig. 2 zu entnehmen ist. $\varphi = \lg\sqrt{f}$ ist im kanonischen Raum mit den Zylinderkoordinaten z^*, r^*, ϑ^* das Newtonsche Potential der gleichmäßig mit Masse belegten Strecke

$$r^* = 0, \qquad -a \leqq z^* \leqq +a:$$

der „Massenpunkt" erscheint demnach in den kanonischen Koordinaten nicht als eine Kugel, sondern als eine Strecke, die Meridian-*Halb*ebene als die längs der beiden stark ausgezogenen Halbgeraden geschlitzte *Voll*ebene, die Rotationsachse als der (im Unendlichen zusammenhängende) Schlitz, der so durchlaufen werden muß, wie es in der Figur durch beigesetzte Pfeile und Nummern angedeutet ist. Die rechte Hälfte der Vollebene entspricht dem Äußeren, die linke dem Inneren des Massenpunktes. Hier bestätigt sich von neuem unsere in § 4 geltend gemachte Auffassung: würden wir jenes „Innere" nicht mitberücksichtigen, so gelangten wir nicht zu der richtigen Lösung. Man überzeuge sich, daß $\lg\sqrt{hf}$ in der Tat diejenige Lösung der Gleichung (16) in der geschlitzten Vollebene r^*, z^* ist, die an den Rändern des Schlitzes verschwindet.

— Man wäre auf die vorliegende strenge Lösung der Gravitationsgleichungen naturgemäß durch die Aufgabe geführt worden, das Feld einer mit der Masse m belegten Strecke von der Länge $2\varkappa m$ zu bestimmen. Nach Ermittlung des Gravitationsfeldes hätte sich dann aber durch Ausmessung der „Strecke" mit dem invarianten räumlichen Linienelement $d\sigma^2$ ergeben, daß sie in Wahrheit gar keine Strecke, sondern eine Kugeloberfläche ist: man kann in der strengen Gravitationstheorie immer erst a posteriori feststellen, einer wie beschaffenen Massenverteilung eine Lösung entspricht, auf die man von irgendeinem bestimmten Ansatz her gekommen ist.

§ 6. Das Feld rotationssymmetrisch verteilter Ladungen.

Tragen die ruhenden Massen statische elektrische Ladungen, so entsteht außer dem Gravitations- ein elektrostatisches Feld, das sich aus einem Potential $\Phi = \Phi(x_1, x_2)$ ableitet. x_1, x_2 sind wie zu Beginn des § 5 isotherme Koordinaten in der Meridian-Halbebene. Die Wirkungsdichte der Elektrizität bestimmt sich aus

$$L = -\frac{[\Phi\Phi]}{hf}, \qquad L\sqrt{g} = -[\Phi\Phi]\,e^{\lambda} = -[\Phi\Phi]\frac{r}{f}.$$

Das Integral von $\delta(L\sqrt{g})$ über irgendein Gebiet der x_1, x_2-Ebene, ist, wenn die Variationen $\delta\Phi$, $\delta\lambda$ an den Grenzen des Gebietes verschwinden, gleich dem Integral des Differentials

$$\delta\mathfrak{L}^* = -[\Phi\Phi]\frac{r}{f}\delta\lambda + 2r\,\Delta_f\Phi\cdot\delta\Phi,$$

$$\Delta_f = \frac{1}{r}\left\{\frac{\partial}{\partial x_1}\left(\frac{r}{f}\frac{\partial}{\partial x_1}\right) + \frac{\partial}{\partial x_2}\left(\frac{r}{f}\frac{\partial}{\partial x_2}\right)\right\}.$$

Berücksichtigen wir nach § 1 neben der Feld- auch die Substanzwirkung der Elektrizität, so liefert das allgemeine Wirkungsprinzip durch Variation von Φ zunächst:

(17) $\quad \Delta_f\Phi = -\varepsilon^* = -h\varepsilon$ (ε = absolute Ladungsdichte).

Zur Bestimmung des Gravitationsfeldes aber erhalten wir, indem wir nunmehr $\delta\Phi = 0$ setzen, die Gleichung

(18) $$\delta\mathfrak{H}^* = \delta\mathfrak{M} + \delta\mathfrak{L}^*.$$

Aus ihr finden wir zunächst wieder $\Delta^2 r = 0$; dadurch ist die Einführung der *kanonischen Koordinaten* ermöglicht, und in diesem Sinne setzen wir wiederum $x_1 = z$, $x_2 = r$. Gl. (17) lautet jetzt:

$$(19)\qquad \boxed{\Delta_f \Phi = \frac{1}{r}\left\{\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{r}{f}\frac{\partial \Phi}{\partial z}\right) + \frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{r}{f}\frac{\partial \Phi}{\partial r}\right)\right\} = -\varepsilon^*.}$$

Die willkürliche additive Konstante, welche in Φ auftritt, werde, wie üblich, so gewählt, daß Φ im Unendlichen verschwindet.

Vergleichung der Koeffizienten von $\partial\lambda$ in (18) ergibt die Gl. (13) des vorigen Paragraphen mit der Modifikation, daß rechts zu dem Massenglied ϱ^* das von der gleichfalls gravitierend wirkenden elektrischen Energie herrührende Zusatzglied $1/f[\Phi\Phi]$ hinzutritt; also:

$$(20)\qquad \Delta_f f = \frac{1}{r}\left\{\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{r}{f}\frac{\partial f}{\partial z}\right) + \frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{r}{f}\frac{\partial f}{\partial r}\right)\right\} = \varrho^* + \frac{1}{f}[\Phi\Phi].$$

Gl. (14), § 5 kann unverändert übernommen werden. Wir bilden den Ausdruck $\frac{1}{2}\Delta_f(\Phi^2)$; auf Grund der Gleichungen

$$\frac{1}{2}\frac{\partial \Phi^2}{\partial z} = \Phi\frac{\partial \Phi}{\partial z}, \qquad \frac{1}{2}\frac{\partial \Phi^2}{\partial r} = \Phi\frac{\partial \Phi}{\partial r}$$

und des elektrostatischen Grundgesetzes (19) hat er den Wert

$$-\varepsilon^*\Phi + \frac{1}{f}[\Phi,\Phi].$$

Führen wir also

$$f - \tfrac{1}{2}\Phi^2 = F, \qquad \varrho^* + \varepsilon^*\Phi = \sigma^*$$

ein, so können wir Formel (20) ersetzen durch

$$(21)\qquad \boxed{\frac{1}{r}\left\{\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{r}{f}\frac{\partial F}{\partial z}\right) + \frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{r}{f}\frac{\partial F}{\partial r}\right)\right\} = \sigma^*.}$$

Befindet sich Masse und Ladung nur auf einem Elementarring, der im kanonischen Koordinatensystem den Radius r und den Querschnitt $dr\,dz$ hat, und setzen wir

$$2\pi\sigma^* r\,dr\,dz = m, \qquad 2\pi\varepsilon^* r\,dr\,dz = e,$$

so folgt aus den Gleichungen (19), (21), daß notwendig

$$F = \text{const.} - \frac{m}{e}\Phi$$

ist. Bei geeigneter Wahl der Maßeinheit der Zeit wird die hier auftretende const. $= 1$, und wir haben

$$f = 1 - \frac{m}{e}\Phi + \frac{1}{2}\Phi^2,$$

oder bei Einführung des CGS-Systems

$$f = 1 - \frac{2mz}{e}\Phi + \frac{z}{c^2}\Phi^2.$$

Setzt man diesen Wert in (19) ein, so erhält man für

$$\int \frac{d\Phi}{1 - \frac{2mx}{e}\Phi + \frac{x}{e^2}\Phi^2} \tag{22}$$

das lineare Potentialgesetz der gewöhnlichen Elektrostatik. Ermittelt man daraus dieses Integral als Funktion des Ortes in der Meridian-Halbebene und aus ihm Φ und f — wir werden die Rechnung sogleich durchführen —, so erkennt man, daß m die im Ringe enthaltene gravitierende Masse, e die in ihm enthaltene Ladung ist. Folglich sind σ^* und ε^* Massen- und Ladungsdichte im kanonischen Koordinatensystem; *es ist* vor allem *bemerkenswert, daß nicht* ϱ^*, *sondern* $\sigma^* = \varrho^* + \varepsilon^*\Phi$ *als Massendichte auftritt.*[1])

Allgemeiner läßt sich in dieser Weise das Problem lösen, wenn wir annehmen, daß Masse und Ladung beliebig, aber in der gleichen Weise verteilt sind, d. h. daß das Verhältnis $\sigma^* : \varepsilon^*$ eine vom Ort unabhängige Konstante ist. Das Euklidische Volumintegral von σ^* im Raume der kanonischen Koordinaten, die Gesamtmasse, bezeichnen wir mit m, das ebenso gebildete Integral von ε^*, die Gesamtladung, mit e. Jenes konstante Verhältnis wird dann gleich $m : e$ sein. (22) ist auch jetzt das gewöhnliche, ohne Berücksichtigung der Gravitation bestimmte elektrostatische Potential der Ladungsverteilung ε^* im kanonischen Raum. Wir führen (vgl. § 4, letzter Absatz) die Gravitationsradien a, a' der (auf einen Punkt konzentrierten) Masse m und Ladung e ein und setzen unter Bevorzugung des Falles $a' > a$:

$$\frac{a}{a'} = \sin\varphi_0 .$$

Rechnen wir das Integral (22) aus, so kommen wir zu folgendem Ergebnis:

---

1) Nimmt man $\varrho^* = 0$, so ergibt sich für den Bereich, über den die Ladung eines Elektrons verteilt ist, der übliche Radius a''. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß durch ein negatives ϱ^* das Glied $\varepsilon^*\Phi$ fast vollständig kompensiert wird; ich verweise dieserhalb auf die Miesche Theorie. Es käme ja gerade darauf an, zu erklären, *warum* das Elektron eine so kleine Masse besitzt, d. h. woher die *reine Zahl* a/a' von der Größe 10^{-20} kommt! Die eigentliche Ladung des Elektrons ist demnach vielleicht auf einen sehr viel kleineren Bereich konzentriert, und a'' hat lediglich die Bedeutung des „Wirkungsradius".

Ist die Ladungsverteilung (zu der nach Voraussetzung die Massenverteilung proportional ist) im kanonischen Koordinatensystem bekannt und φ ihr „elementares", d. h. ohne Berücksichtigung der Gravitation nach der elementaren Theorie bestimmtes Potential, multipliziert mit dem konstanten Faktor

$$\frac{\sqrt{\varkappa}}{c}\cos\varphi_0,$$

so gilt strenge

$$(23)\qquad \Phi = \frac{a}{a'}\frac{\sin\varphi}{\cos(\varphi-\varphi_0)},\qquad \sqrt{f} = \frac{\cos\varphi_0}{\cos(\varphi-\varphi_0)}.$$

Im Falle des Ringes ist insbesondere

$$\varphi = \frac{a'\cos\varphi_0}{R},$$

wo R die „Entfernung" des Aufpunktes P vom Ring bedeutet. Für große R ergibt sich daraus für $\sqrt{f}$ die asymptotische Formel

$$1 - \frac{a}{R},$$

aus der hervorgeht, daß m in der Tat, wie oben behauptet, die gravitierende Masse ist.

Es bleibt unter den gegenwärtigen Annahmen noch der zweite Koeffizient h des kanonischen Linienelementes zu berechnen. Dazu steht uns die Gl. (14), § 5, zur Verfügung. Behandeln wir sie in der gleichen Weise wie dort, so erhalten wir für $\gamma = \lg\sqrt{hf}$ zunächst

$$\Delta^2\gamma + \frac{[\sqrt{f},\sqrt{f}]}{f} = \frac{1}{2}\frac{[\Phi,\Phi]}{f}.$$

Gehen wir zum CGS-System über — der Faktor $\frac{1}{2}$ auf der rechten Seite ist dann durch $\varkappa/c^2$ zu ersetzen — und benutzen die Ausdrücke (23), so nimmt diese Bestimmungsgleichung für γ die einfache Form an

$$(24)\qquad \boxed{\Delta^2\gamma = [\varphi\,\varphi].}$$

Lassen wir die Voraussetzung der Proportionalität von Ladung und Masse fallen, so läßt sich die Lösung nicht mehr auf so einfachem Wege ermitteln. Nun liegen aber für das Elektron und den Atomkern die numerischen Verhältnisse so, daß a/a' sehr klein, von der Größenordnung 10^{-20} bzw. 10^{-17} ist.

Unter diesen Umständen kann also die Massenwirkung völlig neben derjenigen der Ladung vernachlässigt werden. Spezialisieren wir unsere Formeln in dieser Weise, d. h. dadurch, daß wir $a = 0$, $\varphi_0 = 0$ setzen, so kommen wir zu dem Satz:

Ist die (rotationssymmetrische) Verteilung ruhender Ladungen, neben deren Wirkung die Massenwirkung vernachlässigt werden kann, im kanonischen Koordinatensystem bekannt und φ ihr elementares Potential multipliziert mit $\sqrt{\varkappa}/c$, so gilt unter Berücksichtigung der Gravitation

$$\Phi = \frac{c}{\sqrt{\varkappa}} \operatorname{tg} \varphi, \qquad \sqrt{f} = \frac{1}{\cos \varphi}.$$

Das Auftreten der durch ihre Periodizität in so engem Zusammenhang mit den ganzen Zahlen stehenden trigonometrischen Funktionen hat etwas Überraschendes; in Bereichen, in denen φ mit 1 vergleichbare Werte erreicht, gilt nicht mehr das Superpositionsprinzip, vielmehr sind die Potentiale der wirkenden Kräfte trigonometrische Funktionen derjenigen Größe, welche diesem Prinzipe genügt. Bei hinreichend konzentrierten Ladungen könnte es geschehen, daß eine dieselben einschließende Fläche S auftritt, auf der φ den Wert $\pi/2$ erreicht und daher Φ und $\sqrt{f}$ unendlich werden. Da auf dieser „Grenzfläche der Außenwelt" nach (24) hf endlich bleibt, wird auf ihr das räumliche Linienelement $d\sigma^2 = 0$; mittels des invarianten Linienelements ausgemessen, stellt sich daher S als ausdehnungslos heraus. — Für das Verständnis der Vorgänge im Atom ist unser Ergebnis kaum nutzbar zu machen; denn die Abweichungen des Feldes der Elektronenladung e von dem durch die gravitationslose klassische Theorie bestimmten sind nur in Distanzen merklich, die von der Größenordnung $a' \sim 10^{-33}$ cm sind!

Die kugelsymmetrische Punktladung erscheint im kanonischen Koordinatensystem als eine Kreisscheibe vom Radius a', auf der die Elektrizität so verteilt ist, wie es nach der elementaren Elektrostatik auf einer geladenen Metallplatte der Fall ist.

(Eingegangen 8. August 1917.)

4. *Die Kristallstruktur der Alaune und die Rolle des Kristallwassers;*
von L. Vegard und H. Schjelderup.

I. Einleitung.

§ 1. Eine Anzahl fester Stoffe, die sowohl Sauerstoff wie Wasserstoff enthalten, geben bei Erhitzung diese Elemente in Form von Wasser ab. Solche Substanzen bilden sich z. B. oft bei Kristallisation aus wässerigen Lösungen. Das aufgenommene Wasser nennt man Kristallwasser. Das Kristallwasser wird in molekulären Mengen aufgenommen, und gewöhnlich schon bei gelindem Erhitzen wieder abgegeben.

Obwohl diese Verbindungen der Gegenstand ausgedehnter Untersuchungen gewesen sind, ist doch noch nicht viel darüber bekannt, wie das Wasser in den betreffenden Substanzen gebunden ist. „In welcher Art das Wasser in dem Kristall vorkommt, wissen wir nicht" — sagt W. W. Coblentz in seiner Arbeit: „Kristallwasser und Konstitutionswasser".[1]) — „Einige betrachten es als einen Teil des chemischen Moleküls; andere sind der Meinung, daß die Moleküle des Wassers in ihrer Gesamtheit zwischen den Molekülen vorkommen, welche den Kristall bilden. Es ist charakteristisch für Kristallwasser, daß es bei einer Temperatur ausgestoßen wird, die weit unterhalb der Rotglut, und oftmals gar unter 100° liegt. Eine andere charakteristische Eigentümlichkeit der Mineralien, welche Kristallwasser enthalten, ist ihre Eigenschaft, das Wasser nach seiner Abscheidung wieder zu absorbieren." Weiter heißt es in derselben Arbeit: „Anderseits kann das Wasser, welches erst bei Rotglut oder gar bei Weißglut abgegeben wird, kaum in derselben Form zugegen sein wie das Kristallwasser; es wird daher als Konstitutionswasser unterschieden. Man nimmt an, daß in diesem Falle das Wasser nicht als solches

1) W. W. Coblentz, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 3. p. 397. 1906.

in dem Mineral vorkommt, sondern daß es aus der Vereinigung des Sauerstoffs und Wasserstoffs oder aus den Hydroxylgruppen entsteht, die in der Verbindung enthalten sind. — Es gibt natürlich Mineralien, welche Wasser in diesen beiden Formen enthalten. Beim Kupfersulfat, $CuSO_4 + 5H_2O$, werden vier Moleküle Wasser bei 100° und das fünfte bei 200° abgegeben; das letztere ist also möglicherweise auf eine Art gebunden, die sich von der ersteren irgendwie unterscheidet. Beim Epsomit, $MgSO_4 + 7H_2O$, werden 6 Moleküle Wasser bei 132° abgegeben, während das siebente hartnäckiger festgehalten und erst bei Erwärmung bis auf 210° abgegeben wird.

In derartigen Fällen wie den angeführten, wo Teile des Wassers nacheinander bei verschiedenen Temperaturen abgegeben werden, ist es indessen schwierig, eine Unterscheidung zwischen Kristallwasser und Konstitutionswasser zu machen. Bei den eben genannten Mineralien hat man jedoch gefunden, daß die Hydratationswärme des letzten Moleküls Wasser von der der bei tieferer Temperatur abgegebenen Moleküle Wasser verschieden ist, ein Umstand, welcher die Auffassung stützt, nach der eine Verschiedenheit in der Bindung in diesen beiden Fällen vorliegt.

Im ganzen ist die Frage der Bindung der Sauerstoff- und Wasserstoffatome in gewissen Verbindungen weit von ihrer Lösung entfernt; die Schwierigkeiten, welche ihrer Forschung entgegenstehen, sind aber sehr groß. Die diesbezüglichen Daten sind praktisch gleich null." —

Beim Entfernen des Wassers durch Erwärmen wird gewöhnlich der Kristall zerbrochen, was darauf hindeutet, daß das Kristallwasser eine wesentliche Rolle im Kristallbau spiele. — Anderseits kennt man indes auch Fälle, wo Kristallwasser abgegeben wird, ohne daß sich dadurch die äußere Gestalt des Kristalls wesentlich ändert. Diese Eigentümlichkeit besitzen die sogenannten Zeolithe. Nachdem diese Mineralien das Wasser abgegeben haben, besitzen sie, wie die meisten anderen von Kristallwasser befreiten Stoffe, die Eigenschaft, Wasser mit Begierde wieder aufnehmen zu können. Die Zeolithe haben noch die Fähigkeit, statt des vertriebenen Wassers auch andere Stoffe, wie z. B. Quecksilber, absorbieren zu können.

§ 2. Allgemeine Bemerkungen über die Anwendbarkeit der Röntgenanalyse zur Lösung der Kristallwasserfrage.

Die fundamentale Entdeckung durch v. Laue, Friedrich und Knipping von der Interferenz der Röntgenstrahlen an Kristallen und die späteren erfolgreichen Arbeiten von den Herren Bragg, Debye u. a. haben in vielen Fällen eine genaue Bestimmung der Atomanordnung der festen Form ermöglicht. Diese Methode muß sich daher auch für Untersuchungen über die Rolle des Kristallwassers als natürlich darbieten.

Mehrere Verfahren sind hier denkbar. Das nächstliegende wäre einfach zu versuchen, mittels der Röntgenanalyse die Raumgitter der kristallwasserhaltigen Kristalle zu bestimmen. Stehen die Kristalle in größeren regelmäßigen Stücken zur Verfügung, würde wohl hier die Braggsche Methode am schnellsten zum Ziele führen. Liegen dagegen die Kristalle nur in Pulverform vor, wäre doch vielleicht in gewissen Fällen eine Analyse mit Hilfe der Debyeschen Methode durchführbar. Jedenfalls ist aber — wegen der Kompliziertheit der Systeme — die Durchführung einer Analyse mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden.

Auch ein anderes Verfahren ist indes möglich. Man könnte z. B. an den Zeolithen untersuchen, wie sich die Röntgenspektra veränderten, wenn das Kristallwasser ganz oder teilweise ausgetrieben wird. In Fällen, wo die Entfernung des Wassers mit Zerbrechung des Kristalls verbunden ist, wäre statt der Braggschen die Debye-Scherrersche Methode[1]) in Anwendung zu bringen. — Besonderes Interesse würden solche Fälle darbieten, wo das Wasser stufenweise abgegeben werden kann.

§ 3. Plan der Versuche.

Im Physikalischen Institut in Christiania haben wir eine Reihe von Versuchen in der erwähnten Richtung angefangen. Bis jetzt haben wir nur die Braggsche Methode in Anwendung gebracht. Die Apparatanordnung war dieselbe wie bei den früheren im hiesigen Institut gemachten Untersuchungen.[2])

1) P. Debye u. T. Scherrer, Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. in Göttingen 1916.

2) L. Vegard, The Structure of Silver Crystals, Phil. Mag. Jan. 1916; Results of Crystal Analysis. II, III, IV; Phil. Mag. **22.** p. 65 u. 505. 1916; **23.** p. 395. 1917. L. Vegard u. H. Schjelderup, Die Konstitution der Mischkristalle. Physik. Zeitschr. **18.** p. 93. 1917.

Die bis jetzt erreichten Ergebnisse, die wir kurz mitteilen wollen, umfassen erstens eine vollständige Bestimmung der in kristallographischer Beziehung sehr interessanten Gruppe der Alaune, zweitens einige vorläufige Resultate der Untersuchung über die Bindung des Kristallwassers in den Zeolithen.[1])

II. Die Struktur der Alaune.

§ 4. Die Alaune sind, wie der chemischen Formel zu entnehmen ist, ziemlich komplizierte Verbindungen. Wenn wir trotzdem diese Gruppe für unsere ersten Versuche über Kristallwasser gewählt haben, so ist der Grund darin zu suchen, daß die Alaune dem regulären Systeme angehören, und daß schöne, für die Reflexionsmessungen sehr geeignete Kristalle leicht herzustellen sind.

Im ganzen haben wir die folgenden vier Systeme bestimmt:

Ammoniakalaun,	$NH_4Al(SO_4)_2 . 12H_2O$,
Kalialaun,	$KAl(SO_4)_2 . 12H_2O$,
Eisenammoniakalaun,	$NH_4Fe(SO_4)_2 . 12H_2O$,
Chromalaun,	$K . Cr(SO_4)_2 . 12H_2O$.

Für sämtliche Substanzen haben wir die Spektra der drei Netzebenen (100), (110) und (111) gemessen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Θ_1 ist derjenige Winkel, welchen der Strahl mit der Reflexionsebene bildet und der einem Reflexionsmaximum erster Ordnung entspricht. Er bezieht sich auf die bekannte Braggsche Gleichung:

$$n\lambda = 2d \sin \Theta_n \,, \tag{1}$$

wo d den Abstand zwischen zwei aufeinander folgenden, in jeder Beziehung gleichwertigen reflektierenden Netzebenen und n die Ordnungszahl bedeutet. λ ist die Wellenlänge der Strahlen. Unsere Angaben beziehen sich auf die Rh-Linie $\lambda = 0{,}607 . 10^{-8}$ cm.

---

1) Eine Mitteilung der hier gegebenen Resultate hat der eine von uns (Vegard) in einem Vortrage am 1. Juni in der Kristiania Videnskapsselskap gegeben.

Tabelle 1.

Substanz	Netzebene	Θ_1	Relative Intensitäten $n=1$	2	3	4	5	6	7	8
Kalialaun, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	(100)	2° 53′	3	93	100	7	20	5		
	(110)	2° 1′	9	100	38	30	0	41	0	20
	(111)	2° 32′	42	16	100	8	18	21		
Ammoniakalaun, $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	(100)	2° 54′	29	100	72	2	18			
	(110)	2° 1′	6	100	50	31	3	53	3	24
	(111)	2° 30′	100	8	38	8	8	19	4	
Chromalaun, $K \cdot Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	(100)	2° 55′	6	100	100	3	10	2		
	(110)	2° 3′	13	100	24	45	0	64	0	22
	(111)	2° 31′	61	22	100	6	17	28		
Eisenammoniakalaun, $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	(100)	2° 52′	3,5	100	84	3,5	15			
	(110)	2° 1′	18	100	10	33	12	53	11	11
	(111)	2° 30′	100	8	24	8	8	30		

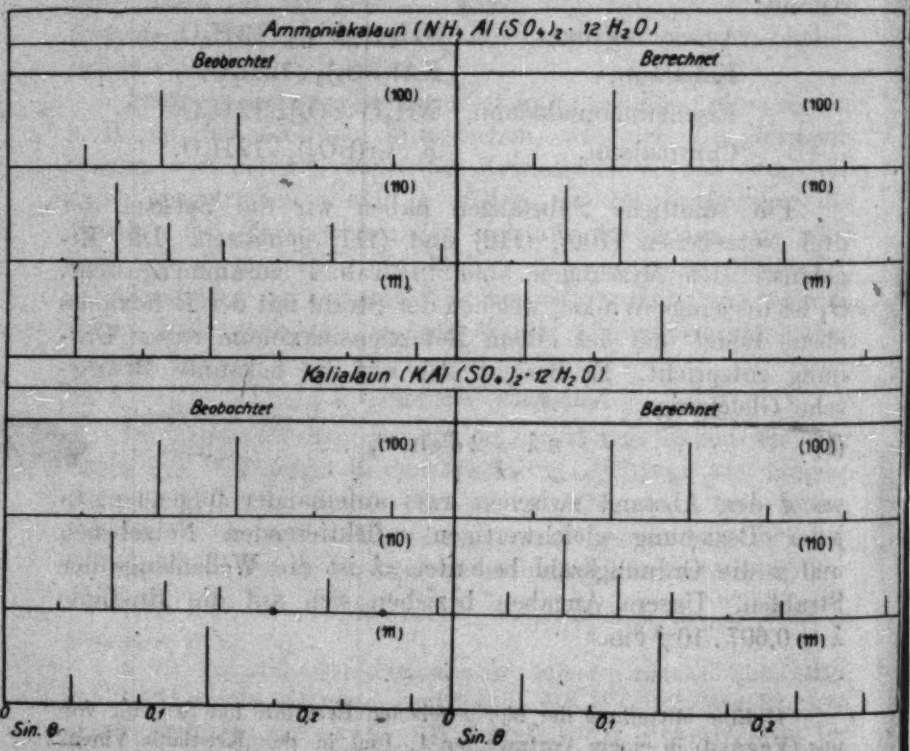


Fig. 1a.

Die angeführten Intensitäten sind nur für die Maxima derselben Netzebene vergleichbar. Für jede Netzebene ist die maximale Intensität gleich 100 gesetzt. — Eine graphische

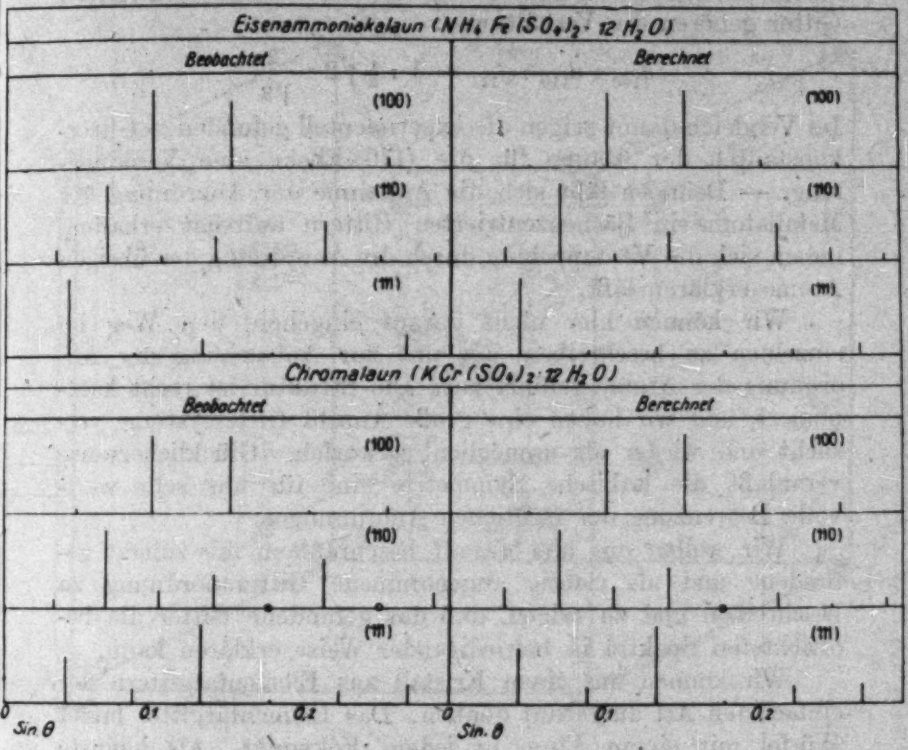


Fig. 1b.

Darstellung der gefundenen Spektra ist in Fig. 1a und 1b gegeben.

§ 5. Beschreibung des Raumgitters.

Berechnen wir zuerst das Verhältnis zwischen den Gitterkonstanten der drei untersuchten Ebenen. Aus den Werten für Θ_1 ergibt sich mit Hilfe der Braggschen Formel für sämtliche untersuchten Alaune:

$$(2) \qquad d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1 : \sqrt{2} : \frac{2}{\sqrt{3}}.$$

Für die Anzahl der Moleküle in einem Elementarwürfel von Seitenlänge d_{100} finden wir den Wert $\frac{1}{2}$.

Dieser Wert deutet auf eine Anordnung der Metallatome in flächenzentrierten Gittern hin. Damit scheinen aber die Verhältnisse der Gitterkonstanten (Gleichung 2) nicht in Einklang zu stehen. Denn einem einfachen flächenzentrierten Gitter gehören die Verhältnisse:

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1 : \tfrac{1}{2}\sqrt{2} : \frac{2}{\sqrt{3}} .$$

Im Vergleich damit zeigen die experimentell gefundenen Gitterkonstanten der Alaune für die (110)-Ebene eine Verdoppelung. — Dennoch läßt sich die Annahme der Anordnung der Metallatome in flächenzentrierten Gittern aufrecht erhalten, indem sich die Verdoppelung durch die Anordnung der übrigen Atome erklären läßt.

Wir können hier nicht darauf eingehen, den Weg im einzelnen zu beschreiben, der uns zur Aufsuchung der Anordnung der Atome geführt hat. Die Struktur ist recht kompliziert, und wir haben eine große Anzahl Gittersysteme versucht und wieder als unmöglich verworfen. Glücklicherweise veranlaßt die kubische Symmetrie eine für uns sehr wertvolle Begrenzung der möglichen Anordnungen.

Wir wollen uns hier darauf beschränken, die zuletzt gefundene und als richtig angenommene Gitteranordnung zu beschreiben und zu zeigen, daß das gefundene Gitter die beobachteten Spektra in befriedigender Weise erklären kann.

Wir können uns einen Kristall aus Elementargittern der einfachsten Art aufgebaut denken. Das Elementargitter bildet Würfel mit einem Atom in jedem Eckpunkt. Als kleinste mögliche Seitenlänge (a) für das Elementargitter finden wir für die Alaune

(3) $$a = 2\, d_{100} .$$

Der Bau des Alaungitters läßt sich am besten verstehen, wenn der Ausgangspunkt in den Metallatomen genommen wird. — Die Anordnung der Atome des Bestandteils $KAl(SO_4)_2$ von Kalialaun ist in Fig. 2 veranschaulicht.

Die Metallatome.

K und Al sind in flächenzentriertem Gitter angeordnet. Man kann dies auch so ausdrücken, daß die Konstruktionspunkte der vier Elementargitter die Ecken eines Tetraeders ($A\,B\,C\,D$, Fig. 2) bilden. Gleichzeitig liegen auch die vier

Konstruktionspunkte der K-Atome in vier von den Ecken eines Würfels mit Seitenlänge $a/2$. Die Al-Atome besetzen die vier übrigen Ecken des Würfels.

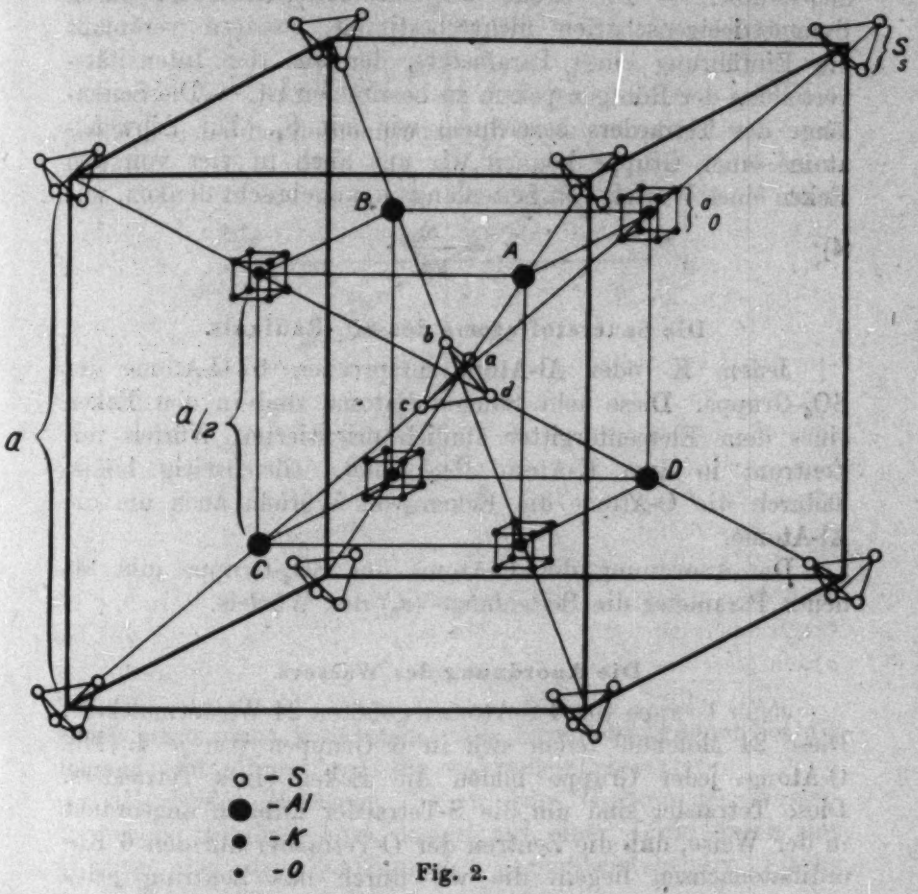


Fig. 2.

Die Schwefelatome.

Die Schwefelgitter sind in zwei Gruppen von je vier zusammengestellt. Die Konstruktionspunkte jeder dieser Gruppen bilden die Ecken eines Tetraeders, (z. B. *a b c d*, Fig. 2). Die zwei Gruppen *als Massenelemente betrachtet, bilden ein würfelzentriertes Gitter*, das bekanntlich aus zwei Elementargittern besteht. Die Schwefeltetraeder des einen Gitters sind im Verhältnis zu denjenigen des zweiten um 90° gedreht. Die Tetraeder sind also einander entgegengestellt.

Die Zentren der Schwefeltetraeder liegen im Zentrum der K- und Al-Tetraeder. — Die gegenseitige Lage der Schwefeltetraeder und derjenigen der Metallatome ist wie in der Figur angedeutet. — Die Größe der Schwefeltetraeder ist durch Symmetrieeigenschaften nicht bestimmt, sondern veranlaßt die Einführung eines Parameters, der aus der Intensitätsverteilung der Röntgenspektra zu bestimmen ist. — Die Seitenlänge des Tetraeders bezeichnen wir mit S_s. Die Schwefelatome einer Gruppe können wir uns auch in vier von den Ecken eines Würfels von Seitenlänge a_s angebracht denken, wo:

$$a_s = \frac{S_s}{\sqrt{2}} \cdot \tag{4}$$

Die Sauerstoffatome des SO_4-Radikals.

Jedem K- oder Al-Atom entsprechen 8 O-Atome der SO_4-Gruppe. Diese acht Sauerstoffatome sind in den Ecken eines dem Elementargitter ähnlich orientierten Würfels mit Zentrum in dem K-Atom angeordnet. Gleichzeitig bilden dadurch die O-Atome die Ecken von Würfeln auch um die Al-Atome.

Die Anordnung der O-Atome der SO_4-Gruppe gibt als neuer Parameter die Seitenlänge (a_0) des Würfels.

Die Anordnung des Wassers.

Jeder Gruppe von 4 S-Atomen gehören 24 Wassermoleküle. Diese 24 Moleküle teilen sich in 6 Gruppen von je 4. Die O-Atome jeder Gruppe bilden die Ecken eines Tetraeders. Diese Tetraeder sind um die S-Tetraeder kubisch angeordnet in der Weise, daß die Zentren der O-Tetraeder auf den 6 Koordinatenachsen liegen, die wir durch das Zentrum jedes S-Tetraeders ziehen können. Das S-Tetraeder und die zugehörigen O-Tetraeder sind entgegengesetzt orientiert. — Die Anordnung der 6 O-Gruppen um die S-Gruppe ist in Fig. 8 veranschaulicht.

Wenn wir von dem Wasserstoff absehen, fordert die Fixierung des Wassers die Kenntnis von noch zwei Parametern: 1. dem Abstand l zwischen dem Zentrum eines S-Tetraeders und demjenigen eines der sechs zugehörigen O-Tetraeder, und 2. der Seite S_w des Wassertetraeders oder derjenigen a_w des entsprechenden Würfels.

In bezug auf den Wasserstoff können wir — da er so zerstreut in dem Atomgebäude vorkommt — wegen seines geringen Reflexionsvermögens seine Anordnung aus den Röntgenspektren nicht bestimmen. Aus Symmetriegründen ist die folgende Anordnung wohl die wahrscheinlichste:

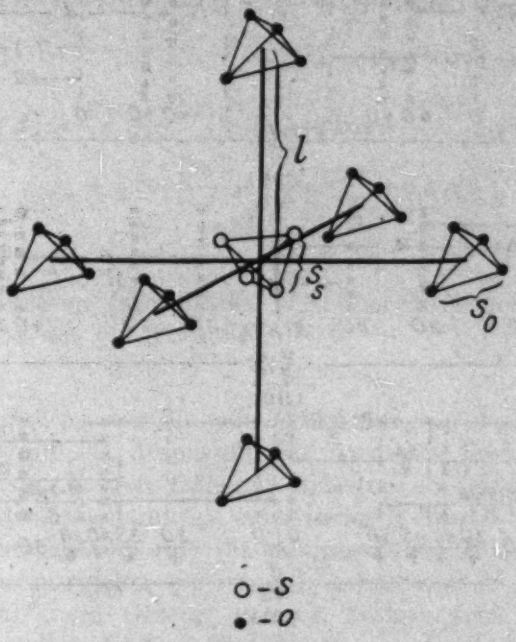


Fig. 3.

Die beiden H-Atome, die an jedes O-Atom des Wassertetraeders geknüpft sind, liegen auf einer Linie durch das O-Atom und das Zentrum der gegenüberstehenden Fläche des O-Tetraeders.

§ 6. Die Berechnung der Spektren auf Grundlage der angegebenen Struktur.

Die Berechnung der Intensitätsverteilung der Spektren verschiedener Ordnung geschieht nach dem von Hrn. Bragg angegebenen Verfahren. Die allgemeine Theorie der Methode ist schon früher von dem einen von uns behandelt worden[1]), und wird hier als bekannt vorausgesetzt.

1) L. Vegard, Phil. Mag. 22. p. 83. 1916.

Die gegenseitige Lage der Atomnetzebenen für die drei Reflexionsebenen (100), (110) und (111) ist in Fig. 4 dar-

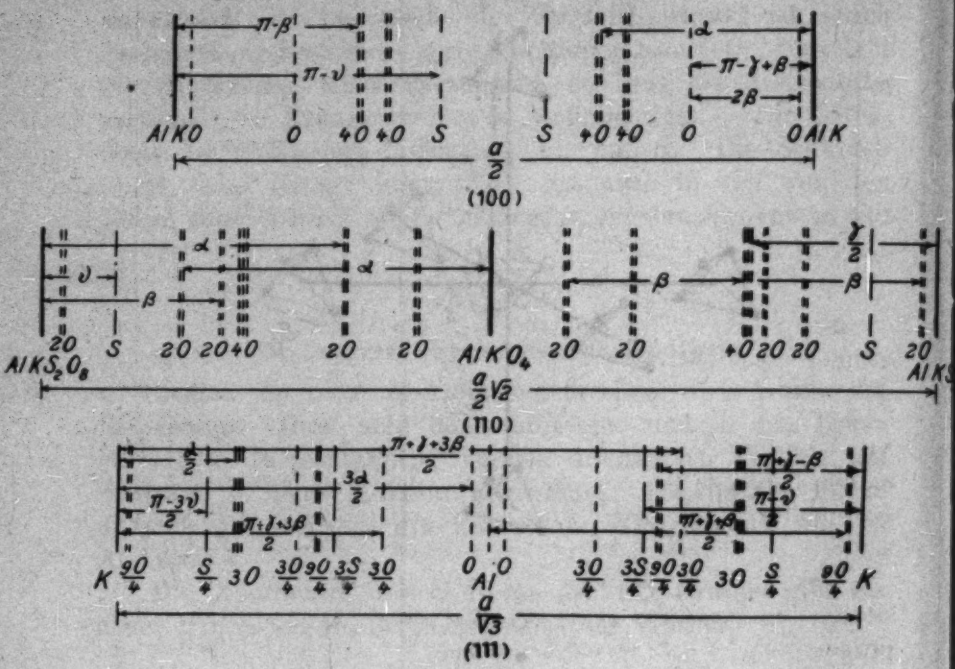


Fig. 4.

gestellt. Der Einfachheit halber sind die folgenden vier Parameter eingeführt:

$$(5)\qquad \begin{cases} \alpha = 2\pi \dfrac{a_0}{a}, \\ \beta = 2\pi \dfrac{a_w}{a}, \\ \gamma = 2\pi \dfrac{l}{a/2}, \\ \delta = 2\pi \dfrac{a_s}{a}. \end{cases}$$

Lassen wir die chemischen Zeichen statt der Atomgewichte die Atomnummer bedeuten, so werden die Amplituden der reflektierten Wellen durch die folgenden Gleichungen bestimmt:

$$(6)\quad \begin{cases} (100): A_n = \dfrac{K+Al}{4O} + \dfrac{S}{2O}\cos n(\pi-\delta) + 2\cos n\alpha \\ \qquad\qquad + (-1)^n \cos n\beta\,(2+\cos n\gamma), \\ (110): A_n = (1+(-1)^n)\left(\dfrac{K+Al}{4O}+1+\cos n\alpha\right)+\dfrac{S}{2O}(1+\cos n\delta) \\ \qquad\qquad + (1+\cos n\beta)+\left(1+2\cos n\dfrac{\gamma}{2}\right), \\ (111): A_n = \dfrac{K+(-1)^n Al}{4O}+\dfrac{S}{2O}\left(\frac{3}{4}\cos n\dfrac{\pi-\delta}{2}+\frac{1}{4}\cos n\dfrac{\pi-3\delta}{2}\right) \\ \qquad\qquad + \frac{3}{2}\cos n\dfrac{\alpha}{2}+\frac{1}{2}\cos n\dfrac{3\alpha}{2}+3\cos n\dfrac{\gamma}{2}\left(\frac{3}{4}\cos n\dfrac{\pi-\beta}{2}\right. \\ \qquad\qquad \left. + \cos n\dfrac{\pi+3\beta}{2}\right). \end{cases}$$

Die relativen Intensitäten (J_n) einer Reflexionsebene berechnen sich aus der Formel:

$$(7)\qquad J_n = k_n A_n^2 .$$

k_n ist ein Faktor, der für jede Ebene nur von n abhängt und annähernd mit der Intensität des normalen Spektrums proportional ist. In den früheren Arbeiten des einen von uns sind die Intensitäten mittels empirischer k_n-Werte berechnet.

Erfahrungsgemäß sind für eine gegebene Ebene die Intensitäten des normalen Spektrums annähernd n^2 umgekehrt proportional[1]), ein Gesetz, das von Debye auch theoretisch abgeleitet worden ist.[2]) — Für die Alaune haben wir die Berechnung unter Voraussetzung der Gültigkeit dieses Gesetzes durchgeführt. Die Größe $(A_n/n)^2$ gibt also relative Werte der Intensitäten einer Ebene.

Es zeigt sich nun, daß unsere Formeln bei passender Wahl der vier Parameter gerade die beobachtete sehr typische Intensitätsverteilung der Spektren geben. — Die berechneten Intensitäten sind in Fig. 1a und 1b graphisch dargestellt. Ein Vergleich zwischen den berechneten und den beobachteten Spektren zeigt eine so vorzügliche Übereinstimmung, daß es kaum einen Zweifel über die Richtigkeit des gefundenen Gitters geben kann.

Die der Rechnung zugrunde liegenden Werte der vier Parameter sind in Tab. 2 gegeben. Eine sehr große Genauig-

1) W. H. Bragg, The Intensity of Reflection of X-Rays by Crystals, Phil. Mag. 27. p. 881. 1914.

2) P. Debye, Ann. d. Phys. 43. p. 49. 1914.

keit können sie wohl nicht in Anspruch nehmen; doch genügt gewöhnlich schon eine Änderung einer der Größen um wenige Grade, um die Übereinstimmung mit den Beobachtungen zu zerstören.

Tabelle 2.

Substanz	α	β	γ	δ
Kalialaun	130°	90°	240°	90°
Ammoniakalaun . . .	120°	90°	240°	140°
Chromalaun	130°	90°	230°	90°
Eisenammoniakalaun . .	120°	100°	300°	70°

Tabelle 3.

Substanz	$a \times 10^8$ cm	$a_0 \times 10^8$ cm	$S_S \times 10^8$ cm	$S_W \times 10^8$ cm	$l \times 10^8$ cm
Kalialaun . . .	12,08	4,35	4,27	4,27	4,03
Ammoniakalaun	12,00	4,00	6,60	4,24	4,00
Chromalaun . .	11,98	4,295	4,21	4,21	3,83
Eisenammoniak-alaun . . .	12,14	4,055	3,84	4,77	5,06

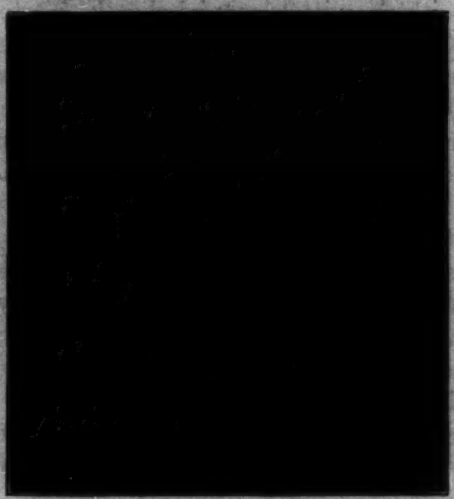


Fig. 5.

Tabelle 3 enthält die absoluten Dimensionen der Seite a des Elementargitters und die Längen der vier Parameter a_0, S_S, S_W und l, die aus den α-, β-, γ-, δ-Werten mittels der Gleichungen (4) und (5) berechnet sind.

Die wirklichen Größenverhältnisse der Parameter sind ganz andere als diejenigen, die auf der schematischen Zeichnung Fig. 2 angedeutet sind. Die Gruppen der verschiedenen Atomsorten greifen ineinander, so daß die Verteilung der

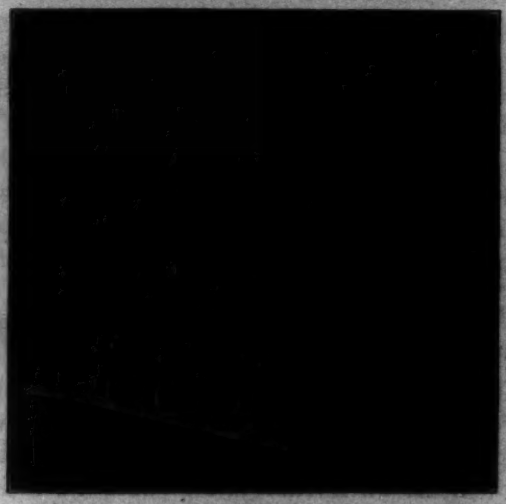


Fig. 6.

Atome eine mehr gleichmäßige wird. Dadurch wird aber die Struktur anscheinend viel komplizierter, wie auch deutlich aus den Platten hervorgeht, die eine Abbildung eines Modells von Kalialaun mit den wahren Parameterverhältnissen wiedergeben. (Vgl. Fig. 5 u. 6.)

§ 7. Bemerkungen über das Kristallwasser.

Ein besonders wichtiges Resultat der gemachten Analyse der Alaune ist der Nachweis, daß es nicht möglich ist, die beobachteten Spektra ohne Zuhilfenahme des Kristallwassers zu erklären. Das Wasser geht als Bestandteil des Gittergerüstes hinein gerade wie die übrigen Bestandteile des Alauns. Und da notwendigerweise die Stabilität des Gittersystems durch die Kraftwirkung sämtlicher in dem Gitter eingehenden Atome bedingt sein muß, gelangen wir zu der Schlußfolgerung, daß das Wasser eine notwendige Bedingung für die Stabilität des Gitters in der vorliegenden Form ist. Wenn wir das Wasser entfernen, stürzt das Kristallgerüst zusammen, und

andere Anordnungen, die neuen Kristallformen entsprechen, werden gebildet.

Da die Alaune schon bei gelindem Erhitzen ihr Kristallwasser abgeben, haben wir hier einen Fall von Kristallwasser in eigentlichem Sinne. Wir sehen also, daß selbst das wirkliche Kristallwasser als eine Art von Konstitutionswasser in der festen Form eingeht. Eine Unterscheidung zwischen Kristallwasser und Konstitutionswasser ist wohl daher überhaupt nicht durchführbar.

In den Alaunen gehen alle Wassermoleküle in derselben Weise ins Kristallgebäude hinein. In diesem Falle wird auch alles Wasser beim Erwärmen gleich leicht abgegeben. — Wie verhalten sich nun in dieser Hinsicht diejenigen Kristalle, die ähnlich wie $MgSO_4 . 7H_2O$ und $CuSO_4 . 5H_2O$ das Wasser stufenweise abgeben? Sind auch in diesen Substanzen alle Wassermoleküle gleichwertig, oder nimmt das zuletzt abgegebene Molekül eine Sonderstellung ein? — Darüber können erst weitere Versuche eine entscheidende Antwort geben. Die schon gewonnenen Resultate über die Rolle des Kristallwassers in den Alaunen führen uns aber natürlich zur folgenden Auffassung:

Selbst in Kristallen, wo das Wasser stufenweise abgegeben wird, können alle Wassermoleküle gleichwertig eingehen. Eine stufenweise Abgabe bedeutet nur, daß die wasserfreie Substanz mit Wasser mehrere stabile Raumgittersysteme bilden kann. Der Übergang von dem einen System zum anderen bezeichnet eine Neuorientierung des ganzen Raumgitters. — In allen Fällen geht das Wasser als *Konstitutionswasser des festen Systems* hinein.

III. Über die Bindung des Kristallwassers in Chabasit.

§ 8. Ausgedehnte Untersuchungen über das Verhalten der Zeolithe bei Temperaturerhöhung und der dadurch verursachten Wasserabgabe liegen in einer Abhandlung von F. Rinne vor.[1])

1) F. Rinne, Über die Umänderungen, welche die Zeolithe durch Erwärmen bei und nach dem Trübewerden erfahren. Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. zu Berlin, 1890, 2. Halbbd.

Seine Untersuchungen zeigen erstens, daß die Wasserabgabe mit Veränderungen der optischen Eigenschaften der Kristalle verbunden ist. Ferner ergibt sich aber auch, daß eine Reihe Substanzen — wie Desmin, Epistilbit, Skolezit und Heulandit — bei der Wasserabgabe von niedrigerer zu höherer Symmetrie übergehen. Andere Zeolithe dagegen — wie Harmotom, Phillipsit und Chabasit — ändern beim Erwärmen ihren Symmetriegrad nicht.

Die Substanzen der ersten Gruppe behalten auch nach der Wasserabgabe und Symmetrieänderung eine ausgezeichnete Festigkeit und können gerade wie die ursprünglich vorliegenden Kristalle untersucht werden. — Bei der zweiten Gruppe dagegen zeigt es sich, „daß die Umänderung das Kristallgebäude gelockert und dem Einsturz nahe gebracht hat. An der Luft zerfallen sie bald in Pulver, oft, wie Chabasit, mit einer gewissen Explosivkraft, welche die Teilchen von einem Schliff mit Gewalt wohl einen Zentimeter weit fortschleudert".

Überhaupt haben nach Rinne die Untersuchungen ergeben, „daß das Kristallgefüge weitgehende innere Veränderungen verträgt, ohne einen Zusammensturz zu erleiden."

Wie u. a. von G. Friedel[1]) gezeigt worden ist, besitzen die von Wasser befreiten Zeolithe die Fähigkeit, andere flüssige oder gasförmige Substanzen aufnehmen zu können. Die optischen Änderungen, welche die Aufnahme von schweren Dämpfen begleiten, sind von F. Grandjean[2]) näher untersucht. Er findet, daß die Absorption mit ausgesprochenen Änderungen der optischen Verhältnisse verbunden ist, und nimmt als möglich an, daß die aufgenommene Substanz in eine regelmäßige Gitteranordnung eingelagert werde.

Die erwähnten Untersuchungen gestatten noch keine sicheren Schlußfolgerungen über die inneren Strukturveränderungen, welche mit der Wasserabgabe oder der Wiederaufnahme neuer Stoffe verbunden sind. Die Tatsache, daß die Abscheidung von Wasser aus einer optisch doppelbrechenden Substanz oder die Absorption fremder Stoffe in eine solche Substanz das optische Verhalten ändert, ist an sich nichts merk-

1) G. Friedel, Bull. Soc. franç. de Minéralogie, **19**. p. 94 u. 363; **21**. p. 5; **22**. p. 5.

2) F. Grandjean, Étude optique de l'absorption des vapeurs lourdes par certaines zéolithes. Compt. rend. **149**. p. 866. 1909.

würdiges und braucht nicht notwendigerweise auf eine besondere Gitterumlagerung hinzudeuten.

Dagegen wäre es möglich, die Strukturänderungen, welche diese Prozesse begleiten, durch die Röntgenanalyse bis ins einzelne zu verfolgen. — Wie schon früher erwähnt, haben wir Untersuchungen in dieser Richtung in Angriff genommen und werden hier einige Beobachtungen über Chabasit mitteilen. Bis jetzt haben wir nur das Braggsche Reflexionsverfahren in Anwendung gebracht. Diese Methode setzt voraus, daß dieselbe Kristallfläche vor und nach der Wasserabgabe oder Absorption Reflexionsmessungen gestattet. Die Aus-

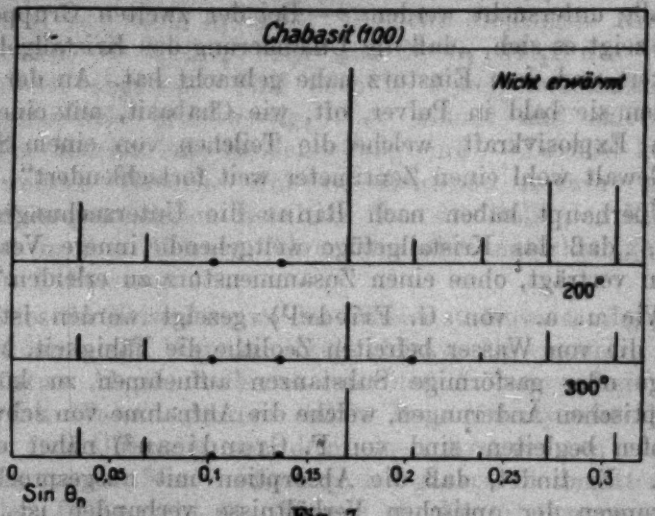


Fig. 7.

führung der Versuche ist deshalb in hohem Grade durch die Unbeständigkeit der entwässerten Produkte erschwert.

Es wurden zuerst Versuche über die Wirkung der Wasserabgabe vorgenommen. Die Wasserabgabe selbst wurde durch langsames Erwärmen und Wiederabkühlen im elektrischen Ofen bewerkstelligt. — Es gelang uns, vollständige Observationsreihen von zwei Kristallen, die auf 200° bzw. 300° erwärmt waren, zu erhalten. In Fig. 7 sind die Spektra der Fläche (100) vor und nach dem Erwärmen dargestellt. Die Observationen gehen bis Maxima von 9. Ordnung, und das Spektrum zeigt eine sehr charakteristische Intensitätsverteilung. Bemerkenswert ist die geringe Ablenkung des Maximums

1. Ordnung und der entsprechende große Wert der Gitterkonstante ($d_{100} = 8{,}87 \cdot 10^{-8}$ cm). Da der normale Kristall ganz gut reflektierende Flächen besitzt, könnte vielleicht dieser Kristall für die Untersuchung langwelliger Röntgenstrahlen gute Dienste leisten.

Ein Vergleich zwischen den Spektren vor und nach dem Erwärmen zeigt, *daß die relative Intensitätsverteilung der Spektren durch die Wasserabgabe nicht merklich geändert wird.* Dagegen wird die *absolute Stärke* und vor allem die *Schärfe* der Maxima durch den Erwärmungsvorgang bedeutend beeinträchtigt.

Wie ist nun diese Unveränderlichkeit der relativen Intensitätsverteilung zu erklären? Es scheint ja, als ob das Wasser keinen Einfluß auf die Intensitätsverteilung der Spektra ausübe, und man könnte zunächst geneigt sein, daraus zu folgern, daß die Wassermoleküle in dem Gittergebäude nicht eingingen, so daß die Reflexion überhaupt nur von den wasserfreien Bestandteilen stamme. Im Lichte der durch die Analyse der Alaune gewonnenen Resultate über die Bindung des Kristallwassers läßt sich wohl diese Erklärung indes nicht aufrecht erhalten. Vielmehr sind wir zur folgenden Auffassung gekommen:

Das Wasser geht auch bei Chabasit als notwendiger Bestandteil des Kristallgitters hinein. In den Kristallelementen, die das Wasser abgegeben haben, ist das Gleichgewicht zerstört, und die Atome der wasserfreien Bestandteile können ihre Lage nicht mehr aufrecht erhalten. Das Gitter stürzt zusammen und neue Kristallgebilde entstehen, die aber die ursprüngliche Orientierung der Netzebenen nicht beibehalten können. Auch werden wohl die verschiedenen Elemente verschiedene Orientierung haben können. — Die Elemente, welche das Wasser abgegeben haben, werden also beim Braggschen Verfahren keine bestimmten Reflexionsmaxima geben. Die Reflexion, die nach der Wasserabgabe beobachtet wird, stammt annehmbarerweise von unzerstörten Elementen, die das Kristallwasser noch nicht verloren haben.

Wir haben auch versucht, die Strukturänderungen zu untersuchen, welche mit der Absorption anderer Substanzen, z. B. Quecksilber, verbunden sind. Durch die Absorption wurden indes die Kristallflächen so zerstört, daß es uns nicht gelungen ist, mittels des Braggschen Verfahrens eine Ana-

lyse durchzuführen. Überhaupt ist wohl eine vollständige Untersuchung der Strukturänderungen des Chabasits bei Wasserabgabe und bei Absorption mit Hilfe der Braggschen Reflexionsmethode kaum durchführbar. Dagegen wäre es möglich, die Umwandlungen der Mineralien Desmin, Epistilbit, Skolezit und Heulandit mittels dieser Methode näher zu untersuchen, indem diese Mineralien nach Rinne ihre Festigkeit auch nach der Wasserabgabe behalten.

In jedem Falle sollte man jedoch wahrscheinlich mit Hilfe des Debyeschen Verfahrens weiter kommen können.

Christiania, Physikalisches Institut.

(Eingegangen 11. September 1917.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1917. № 19.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 54.

1. *Die Methode von Martin Knudsen zur Bestimmung des Verhältnisses von Wärmeleitung zur Elektrizitätsleitung der Metalle nebst einigen physikalischen Konstanten des Wolframs;*

von Sophus Weber.

(Auszug aus der Kopenhagener Habilitationsschrift des Verfassers.)

Für die Elektronentheorie der Metalle ist die Bestimmung des Verhältnisses zwischen der Wärmeleitfähigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle, $\varkappa/\sigma$, von großer Bedeutung, indem die numerische Übereinstimmung des experimentellen und des theoretischen Wertes von diesem Verhältnis eine der Hauptstützen dieser Theorie bildet. Der Temperaturkoeffizient von $\varkappa/\sigma$ hat auch ein bedeutendes Interesse sowohl bei gewöhnlichen als bei den niedrigen Temperaturen, bei denen es sich gezeigt hat, daß einige der Metalle Supraleiter der Elektrizität werden. Vorläufige Untersuchungen von H. Kamerlingh Onnes und G. Holst[1]) scheinen doch zu zeigen, daß die Wärmeleitfähigkeit des Quecksilbers nicht unendlich groß wird gleichzeitig mit der elektrischen Leitfähigkeit.

Die experimentelle Bestimmung von $\varkappa/\sigma$ ist indessen recht schwer; denn die bisher verwendeten Methoden, von denen natürlich die elegante Methode von F. Kohlrausch[2]) erwähnt werden muß, erfordern, daß man ziemlich große Mengen der reinen Metalle zur Verfügung hat.

Eine einfache Methode, welche erlaubt, die Messungen mit dem Metalle in Drahtform auszuführen, wird daher sicher nützlich sein und auf Interesse rechnen dürfen. Eine derartige einfache und doch genaue Methode ist schon in kurzer Form von Martin Knudsen[3]) angegeben, und ich werde

1) H. Kamerlingh Onnes u. G. Holst, K. Akad. van Wet. Amst. p. 506. 1914.

2) F. Kohlrausch, Ann. d. Phys. 1. p. 132. 1900.

3) M. Knudsen, Ann. d. Phys. 34. p. 624. 1911.

im folgenden diese Methode und ihre Grundlagen etwas näher beschreiben.

AB (vgl. Fig. 1) sei ein zylindrischer Stab oder Draht, welcher durch einen elektrischen Strom erhitzt werden kann. Im stationären Zustande hängt die Temperaturverteilung längs des Drahtes von der Temperatur der Umgebung und der Endflächen ab. Diese sei T_0; wir werden dann versuchen, die Wärmemengen zu berechnen, die im stationären Zu-

Fig. 1.

stande durch die Endflächen und die Oberfläche pro Zeiteinheit abgeleitet werden.

Es sei

T die Temperatur,
A der Querschnitt
O die Oberfläche } des Drahtes,
L die Länge

$\varkappa$ die Wärmeleitfähigkeit, welche bei kleinen Temperaturdifferenzen als unabhängig von der Temperatur angenommen wird,

W_0 der elektrische Widerstand bei T_0,

α der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes zwischen T und T_0,

ϱ die äußere Wärmeleitfähigkeit, d. h. die Wärmemenge, die pro Grad und Sekunde von 1 cm² der Oberfläche abgeleitet wird.

σ die Strahlungskonstante, wenn die Ausstrahlung proportional mit dem Temperaturunterschied gesetzt wird[1]),

i die Stromstärke in Ampere.

Wir erhalten dann, indem wir annehmen, daß der Draht überall im selben Querschnitt die nämliche Temperatur hat[2]), die folgende Bedingung dafür, daß der Zustand stationär ist.

---

1) Dies ist immer erlaubt für kleine Temperaturunterschiede; ist nämlich das Strahlungsgesetz $\sigma_1 T^n$, so erhält man für einen Temperaturunterschied, $T_1 - T_0$, der klein ist im Vergleich zu der absoluten Temperatur T_0, daß $\sigma = n\sigma_1 T_m^{n-1}$, wo $T_m = \frac{1}{2}(T_1 + T_0)$.

2) Eine einfache Berechnung zeigt, daß man bei den hier verwendeten Apparaten den Temperaturunterschied zwischen der Achse und der Oberfläche des Drahtes vernachlässigen kann.

$$(I)\quad \begin{cases} A\cdot\varkappa\dfrac{d^2T}{dl^2}-\dfrac{O}{L}(s+\sigma)(T-T_0) \\ \qquad\qquad +\dfrac{W_0 i^2}{4{,}188}\cdot\dfrac{1}{L}\left(1+\alpha(T-T_0)\right)=0 \quad \text{oder} \\ \dfrac{d^2(T-T_0)}{dl^2}-\left\{O(s+\sigma)-\dfrac{a}{4{,}188}\cdot W_0 i^2\right\}\dfrac{1}{\varkappa A\cdot L}(T-T_0) \\ \qquad\qquad +\dfrac{W_0 i^2}{4{,}188}\cdot\dfrac{1}{\varkappa A L}=0. \end{cases}$$

Wenn wir die gesamte im Draht entwickelte Wärmemenge gleich QT_1 setzen, erhalten wir

$$QT_1=\frac{1}{4{,}188}Wi^2=\frac{1}{4{,}188}W_0 i^2(1+\alpha T_1),$$

wo

$$T_1=\frac{2}{L}\int_0^{L/2}(T-T_0)\,dl.$$

Indem wir setzen

$$\left\{O(s+\sigma)-\frac{a}{4{,}188}W_0 i^2\right\}\frac{1}{\varkappa A L}=a^2$$

und

$$\frac{W_0 i^2}{4{,}188}\cdot\frac{1}{\varkappa A L}=b^2$$

erhalten wir durch Integration der Differentialgleichung (I)

$$T-T_0=\frac{b}{a_2}\left\{1-\frac{\operatorname{Cos} a l}{\operatorname{Cos}\dfrac{aL}{2}}\right\},$$

wo Cos den hyperbolischen Kosinus bedeutet. Hieraus erhält man

$$T_1=\frac{b}{a^2}\left\{1-\frac{2}{aL}\operatorname{Tg}\frac{aL}{2}\right\}.$$

Wir setzen

$$\frac{aL}{2}=x=\sqrt{\frac{L}{4A\varkappa}\left\{O(s+\sigma)-\alpha\frac{W_0 i^2}{4{,}188}\right\}}\quad\text{und}\quad\frac{4A\varkappa}{L}=c,$$

ferner

$$\frac{a}{4{,}188}W_0 i^2=m^2 c$$

und erhalten dann die folgende Gleichung

$$C(x^2+m^2)=O(s+\sigma).$$

Wir bezeichnen
die im Drahte entwickelte Wärmemenge mit $Q' = Q T_1$,
die durch die Endflächen abgeleitete Wärmemenge mit $Q_2' = Q_2 T_1$,
die durch die Oberfläche abgeleitete Wärmemenge mit $Q_1' = Q_1 T_1$,
und erhalten dann

$$Q_1' = Q_1 T_1 = O(s + \sigma) T_1 = c(x^2 + m^2) T_1 ,$$

ferner

$$Q_2' = Q_2 T_1 = 2x \cdot A \left(\frac{dT}{dl}\right)_{l=\frac{L}{2}} = 2x A \frac{b}{a} \operatorname{Tg} x ,$$

oder, da $2Aax = cx$,

$$Q_2 = \frac{cx \operatorname{Tg} x}{1 - \frac{1}{x} \operatorname{Tg} x} .$$

Weiter ist $Q' = Q T$, woraus

$$Q = c \left\{ m^2 + \frac{x^2}{1 - \frac{1}{x} \operatorname{Tg} x} \right\} .$$

Wir erhalten also die folgenden drei Formeln:

$$\frac{Q}{c} = m^2 + \frac{x^2}{1 - \frac{1}{x} \operatorname{Tg} x}, \quad \frac{Q_1}{c} = m^2 + x^2 \text{ und } \frac{Q_2}{c} = \frac{x \operatorname{Tg} x}{1 - \frac{1}{x} \operatorname{Tg} x} ,$$

indem $\operatorname{Tg} x$ den hyperbolischen Tangents von x bezeichnet.

Wenn bei der Berechnung die Widerstandsänderung vernachlässigt wird, ist $m = 0$ und wir erhalten die von M. Knudsen angegebenen Formeln.

Wir sehen aus unseren Formeln, daß, wenn die Mitteltemperatur des Drahtes, T_1, und die im Drahte entwickelte Energie, $Q T_1$, gemessen werden, x und daraus Q_1 und Q_2 berechnet werden können.

Die Berechnung von x macht im allgemeinen keine Schwierigkeit. Für kleine Werte von x kann man die Reihenentwicklung verwenden

$$\frac{1}{x} \operatorname{Tg} x = 1 - \frac{x^2}{3} + \frac{2x^4}{15} - \frac{17x^6}{315} + \ldots$$

Für $x = 0$ gehen die Formeln über in

$$\frac{Q}{c} = m^2 + 3, \quad \frac{Q_1}{c} = m^2 \text{ und } \frac{Q_2}{c} = 3 .$$

Für $x > 5$ kann

$$\frac{1}{\mathrm{Tg}\, x} = 1$$

gesetzt werden, woraus folgt

$$\frac{Q}{c} = m^2 + \frac{x^2}{x-1}, \quad \frac{Q_1}{c} = m^2 + x^2 \quad \text{und} \quad \frac{Q_2}{c} = \frac{x^2}{x-1}.$$

Für $0 < x < 5$ kann man die existierenden Tafeln[1]) für die Hyperbelamplitude, Amp x, verwenden, indem $\mathrm{Tg}\, x = \sin \mathrm{Amp}\, x$.

Aus diesen Formeln ersieht man, daß x imaginär wird, wenn

$$O(\sigma + \sigma) < \frac{\alpha}{4{,}188} W_0 i^2.$$

Wird in diesem Falle $x = iz$ gesetzt, so erhält man, da $\mathrm{Tg}\, iz = i \operatorname{tg} z$,

$$\frac{Q}{c} = m^2 - \frac{z^2}{1 - \frac{1}{z}\operatorname{tg} z}, \quad \frac{Q_1}{c} m^2 - z^2 \quad \text{und} \quad \frac{Q_2}{c} = -\frac{z \operatorname{tg} z}{1 - \frac{1}{z}\operatorname{tg} z},$$

wo $\operatorname{tg} z$ den trigonometrischen Tangens bedeutet.

Dieser Fall läßt sich praktisch realisieren, wenn man einen im Vakuum ausgespannten kurzen und dicken Draht erwärmt und dafür sorgt, daß die Erwärmung nicht zu groß ist, denn in diesem Falle wird praktisch die ganze im Drahte entwickelte Energiemenge durch die Enden des Drahtes abgeleitet werden. Hierdurch erhält man, wie M. Knudsen angegeben hat, eine sehr einfache Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit $\varkappa$.

In dieser Weise habe ich die Wärmeleitfähigkeit des Wolframs bestimmt. Ein Wolframdraht von ca. $^1/_{10}$ mm Dicke wurde in eine elektrische Glühlampe ausgespannt und ca. 20 Stunden lang ausgeglüht, indem die Temperatur auf 2250° C gehalten wurde. Hierdurch wird das Wolfram gereinigt, indem alle Verunreinigungen verdampfen. Ein Stück von dem Drahte wurde dann mit Hilfe eines Lichtbogens in Wasserstoff an dicke Kupferdrähte angeschmolzen. Diese wurden, wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, an die 2 mm dicken Kupferdrähte, die in den Lampenfuß C eingeschmolzen waren, gelötet. Der Apparat war außerdem mit einem Schliffe B versehen, um

1) Ich habe z. B. mit Vorteil benutzt: E. Jahncke u. F. Emde, Funktionentafeln p. 16. 1909.

den zu untersuchenden Draht leicht auswechseln zu können. Durch die Drähte 1 und 4 wird der für die Erwärmung dienende elektrische Strom ein- und ausgeführt; er wurde dann durch einen Normalwiderstand von $^1/_{10}$ Ω geleitet, welcher in Petroleum eingetaucht war. Mit Hilfe eines thermokraftfreien Kompensationsapparates von Wolff wurde der Spannungsunterschied zwischen 2 und 3 und zwischen den Enden des Normalwiderstandes gemessen.

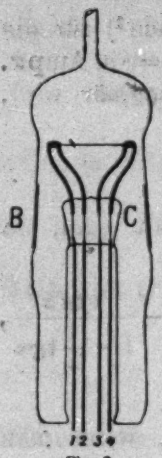


Fig. 2.

Eventuelle Thermokräfte wurden eliminiert durch gleichzeitige Kommutierung des Stromes in dem Meßapparate und im Kompensationsapparat. Da außerdem der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes bestimmt war, sind die notwendigen Daten für die Bestimmung der im stationären Zustande abgeleiteten Energie bekannt.

Die Konstanten des Drahtes waren die folgenden:

Länge des Drahtes	1,401 cm
Durchmesser des Drahtes . .	0,0126 cm
W_0	0,055144 Ω
$\alpha_{0-23^\circ C}$	0,004635

Um ein gutes Vakuum im Apparate zu erzeugen, wurde er mit ausgeglühter Kokosnußkohle und mit der Gaedeschen Quecksilberpumpe verbunden. Das Kohlerohr wurde unter Abpumpen 5 Stunden lang auf ca. 500° C gehalten; darauf wurde die Verbindung mit der Gaedepumpe abgeschmolzen, und das Kohlerohr mit flüssiger Luft umgeben. Nachdem die Lampe während 24 Stunden so gestanden hatte, wurde sie in Eis gebracht und die Messung ausgeführt. Die Einstellung war momentan.

Das Resultat der Messungen ersieht man aus der folgenden Tabelle:

T_1	Q	$\frac{\varkappa}{\sigma_0} \cdot 10^8$
15,790	0,0004007	187,3
14,721	4009	187,0
11,355	4024	187,3
8,125	4046	186,9
3,718	4055	186,8
2,074	4069	186,8

In der ersten Kolonne steht die mittlere Temperatur des Drahtes, in 2 die zugeführte Energiemenge in g cal/sec Grad. Wird die Abhängigkeit von Q mit T_1 graphisch dargestellt, so zeigt sich, daß Q linear mit T_1 variiert.

Wir können nun die oben berechneten Formeln zur Bestimmung von $\varkappa$ verwenden. Durch eine einfache Rechnung kann man zeigen, daß die gesamte Energie durch die Endflächen abgeleitet ist, indem die ganze ausgestrahlte Energie nur $0{,}35 \cdot 10^{-8}$ g cal/sec Grad beträgt (vgl. später), also weniger als 1 Prom. der im Drahte entwickelten Gesamtenergie.

Die Formeln werden in diesem Falle

$$\frac{Q_2}{c} = \frac{Q}{c} = m^2 - \frac{z^2}{1 - \frac{1}{z}\operatorname{tg} z} \quad \text{und} \quad \frac{Q_1}{c} = m^2 - z^2 = 0,$$

wo

$$m^2 = \frac{\alpha}{c} \cdot \frac{W_0 i^2}{4{,}188}$$

ist.

Hieraus erhält man, da z in diesem Falle eine kleine Größe ist,

$$\frac{Q}{c} = \frac{Q_2}{c} = 3 \cdot \frac{1 + \frac{1}{3} z^2 + \dots}{1 + \frac{2}{5} z^2 + \dots}$$

oder

$$\frac{Q}{c} = \frac{Q_2}{c} = 3\left(1 - \frac{1}{15} z^2\right).$$

Da

$$c = \frac{4A}{L} \varkappa \quad \text{und} \quad z^2 = m^2 = \frac{\alpha}{c} \cdot \frac{W_0 i^2}{4{,}188},$$

erhält man

$$z^2 = \frac{\alpha}{c} Q \cdot \frac{T_1}{1 + \alpha T_1}$$

oder in erster Näherung

$$\varkappa = \frac{Q}{3}\left\{1 + \frac{3}{15} \alpha T_1\right\} \frac{L}{4A}.$$

Nennen wir die elektrische Leitfähigkeit bei 0^0 C σ_0, so erhalten wir

$$\frac{\varkappa}{\sigma_0} = \frac{Q}{12}\left\{1 + \frac{3}{15} \alpha T_1\right\} W_0.$$

In Kolonne 3 stehen die so berechneten Werte. Wenn wir das Mittel bilden, erhalten wir:

$$\frac{\varkappa}{\sigma_0} = 187{,}0 \cdot 10^{-8}.$$

An diese Zahl muß jedoch noch eine kleine Korrektion angebracht werden, weil die dicken Kupferdrähte (Länge 1 cm und Durchmesser 0,20 cm) wegen der Wärmezufuhr von dem Wolframdraht an den Enden desselben nicht die Temperatur 0° C haben. Eine einfache Berechnung zeigt, daß die Temperatur der Kupferdrähte an den Enden des Wolframdrahtes 0,004° C sein muß, wenn die Mitteltemperatur des Wolframdrahtes 1° C ist. Wir erhalten dann

$$\frac{\varkappa}{\sigma_0} = 187{,}7 \cdot 10^{-8}.$$

Da nach den Messungen

$$\sigma_0 = \frac{1}{4{,}90} \cdot 10^{-6},$$

erhalten wir

$$\varkappa_0 = 0{,}383 \text{ g cal/cm Grad.}$$

Wird $\varkappa$ in Watt angegeben, so erhalten wir

$$\varkappa = 1{,}605 \text{ Watt/cm Grad.}$$

In derselben Einheit erhalten wir

$$\frac{\varkappa}{\sigma_0} = 786 \cdot 10^{-8} \quad \text{und} \quad \frac{\varkappa}{\sigma_0 T_0} = 2{,}88 \cdot 10^{-8}.$$

Hieraus ersieht man, daß das Verhältnis $\varkappa/\sigma_0$ für Wolfram größer ist als für die meisten anderen Metalle; am nächsten kann Wolfram mit Platin und Palladium zusammengestellt werden.[1])

Nach dem Lorenzschen Gesetze sollte das Verhältnis $\varkappa/\sigma T$ für die reinen Metalle eine Konstante sein. Jaeger und Diesselhorst fanden indessen bei ihren Untersuchungen, daß der Ausdruck $\varkappa/\sigma T$ einen kleinen positiven Temperaturkoeffizienten besitzt. Für Wolfram können wir einen Mittel-Mittelwert desselben zwischen 273° K und 2200° K finden, indem Langmuir[2]) gefunden hat, daß $\varkappa/\sigma T$ bei 2200° K gleich $3{,}49 \cdot 10^{-8}$ ist. Hieraus ergibt sich der Temperaturkoeffizient für $\varkappa/\sigma T$ beim Wolfram zu $0{,}11 \cdot 10^{-3}$. Dies ist in guter Über-

1) Vgl. A. Winkelmann, Handbuch der Physik. Bd. III. p. 478.
2) J. Langmuir, Phys. Rev. p. 154. 1916.

einstimmung mit den Werten, welche Jaeger und Diesselhorst bei viel kleineren Temperaturintervallen gefunden haben.

Daß das Verhältnis $\varkappa/\sigma_0$ für Wolfram so groß ist, könnte vielleicht damit in Verbindung stehen, daß ein Wolframdraht, welcher eine Zeitlang eine sehr hohe Temperatur gehabt hat, eine kristallinische Struktur annimmt; denn man hat auch beim Wismut einen großen Wert für $\varkappa/\sigma_0$ gefunden.

Ich werde jetzt dazu übergehen, eine andere Anwendung der oben abgeleiteten Formeln zu betrachten, indem ich ganz kurz einige Messungen der Strahlung der Metalle bei niedrigen Temperaturen beschreiben werde.

Bekanntlich ist eine sehr große experimentelle Arbeit über die Emission der Metalle bei niedriger Temperatur ausgeführt worden, obwohl ein großer Teil dieser Untersuchungen nach Hagen und Rubens[1]) als weniger wertvoll betrachtet werden muß. Die Theorie der Metallstrahlung bei niedriger Temperatur ist von Aschkinass[2]) ausgearbeitet worden, indem er von der Planckschen Strahlungsformel für den absolut schwarzen Körper ausgeht, und von der Drudeschen Formel[3]), welche für große Wellenlängen den Zusammenhang zwischen dem Reflexionskoeffizienten R und dem spezifischen Widerstand W gibt.

Hieraus leitete Aschkinass für die Gesamtstrahlung S_1 der Metalle ab:

$$S_1 = c_1 \cdot 8{,}156 \cdot 10^{-19} \sqrt{W} \cdot T^{4{,}5}.$$

Wenn man also die Temperaturabhängigkeit von W kennt, so ist damit auch die Änderung der Gesamtstrahlung mit der Temperatur bekannt.

Da man für die reinen Metalle innerhalb ziemlich weiter Gültigkeitsgebiete

$$\sqrt{W} = \sqrt{W_0} \cdot \sqrt{\frac{T}{273}}$$

setzen kann, erhält man

$$S_1 = c_1 \cdot 4936 \cdot 10^{-20} \sqrt{W_0} \cdot T^5.$$

Wenn wir für die Konstante c_1 in der Planckschen Strahlungsformel den Wert einsetzen

1) E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. 11. p. 873. 190 .
2) E. Aschkinass, Ann. d. Phys. 17. p. 960. 1905.
3) P. Drude: Physik des Äthers. p. 574. 1894.

$$1{,}092 \cdot 10^4 \text{ g cal/sec}$$

und für Platin

$$\sigma_0 = 10{,}30 \cdot 10^4 ,$$

erhalten wir

$$S_1 = 0{,}000173 \cdot 10^{-12} T^5 .$$

Wenn die neuesten Werte von c_1 und c_2 verwendet werden, so erhält man $S_1 = 0{,}000148 \cdot 10^{-12} \cdot T^5$. Aschkinass hat selbst die früheren Messungen für Platin mit der Formel verglichen. Lummer[1]) hat indessen später eine Reihe von Strahlungsbestimmungen gemacht mit Platindrähten, die in elektrischen Glühlampen ausgespannt waren, und hat zwischen 1300° und 1773° C gefunden:

$$S_1 = 0{,}000153 \cdot 10^{-12} \cdot T^5 .$$

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung befriedigend, wenn es auch freilich ein Zufall ist, daß die Übereinstimmung hier so gut ist, indem man nicht a priori erwarten konnte, daß die Aschkinasssche Formel auch bei so hohen Temperaturen noch gelten sollte, weil man nicht annehmen kann, daß die der Ableitung der Formel zugrunde liegenden Voraussetzungen auch bei diesen hohen Temperaturen erfüllt sind.

Um zu untersuchen, wie die Platinstrahlung bei niedrigen Temperaturen verläuft, habe ich einige Messungen der Strahlung des Platins gemacht, und außerdem zur Prüfung der Aschkinassschen Formel einige Messungen mit Wolfram. Die Versuche wurden in der folgenden Weise ausgeführt:

Ein dünner Platindraht aus reinem Platin wurde durch einen Diamanten gezogen, bis der Durchmesser ca. 50 μ betrug. Es wurde besonderes Gewicht darauf gelegt, daß das Loch in dem Diamanten kreisförmig war, sicherheitshalber habe ich jedoch die Form des Querschnittes metallmikroskopisch untersucht, indem der Platindraht elektrolytisch verkupfert wurde, bis der Querschnitt so groß war, daß ein Schliff gemacht werden konnte. Es zeigte sich, daß die Abweichung von der Kreisform A unterhalb der Meßgenauigkeit lag. Der Durchmesser wurde durch Wägung bestimmt. Diese Bestimmung wurde durch Messung mit einem Präzisionsmikrometer kontrolliert. Nach diesen Messungen wurde der

1) O. Lummer, Verflüssigung der Kohle und Herstellung der Sonnentemperatur. Vieweg & Sohn. 1914.

Draht an dicke Platindrähte angelötet, an welchen für die elektrische Spannungsmessung wieder dünnere Drähte angelötet waren; darauf wurde das Ganze exzentrisch in ein ziemlich weites Glasrohr eingeschmolzen, wie aus Fig. 3 ersichtlich. Die Länge des Platindrahtes wurde mit dem Kathetometer gemessen. Die Konstanten des Apparates waren die folgenden:

Fig. 3.

Widerstand des Drahtes bei 0° C.	W_0	$= 5{,}4540\ \Omega$
Temperaturkoeffizient zwischen 0° und 100° C	α_{0-100}	$= 0{,}003894$
Durchmesser des Drahtes	$2r$	$= 0{,}05246$ mm
Länge „ „	L	$= 11{,}994$ cm
Oberfläche „ „	O	$= 0{,}19767$ cm²
$c = \frac{4Ax}{L}$ bei 0° C	c_0	$= 1{,}1886 \times 10^{-6}$
$c = \frac{4Ax}{L}$ „ 100° C	c_{100}	$= 1{,}2514 \times 10^{-6}$

Wenn man in dieser Weise die Strahlung bestimmen will, muß man natürlich vor allen Dingen für ein gutes Vakuum sorgen, da selbst ein sehr kleiner Gasrest eine große Unsicherheit bewirken kann. So hat M. Knudsen gezeigt, daß die molekulare Wärmeleitung in Wasserstoff bei 0° C und einem Drucke von ca. 6 Dyn/cm² ebenso groß ist wie die ausgestrahlte Energie.[1]) Zur Kontrolle habe ich daher immer die Messungen zweimal gemacht, indem das Vakuum in zweierlei Weise hergestellt wurde. Zunächst wurde der Apparat bei A mit einem absoluten Manometer, mit einem Rohre mit frisch ausgeglühter Kokosnußkohle und einer Molekularpumpe, welche mit Hilfe einer Gaedeschen Quecksilberpumpe vorgepumpt wurde, verbunden. Der Apparat wurde dann auf ca. 380° C erhitzt, indem die Kohlen gleichzeitig bis auf 500° C erhitzt wurden und der Platindraht durch einen elektrischen Strom geglüht wurde. Bei stetem Pumpen wurde dieser Zustand während ca. 6 Stunden aufrecht erhalten; darauf wurde die Verbindung zur Pumpe abgeschmolzen und das Kohlerohr mit flüssiger Luft umgeben. Nach 36 Stunden wurden die Messungen ausgeführt; der Druck war dann so klein, daß er nicht an dem absoluten Manometer abgelesen werden konnte, dessen Empfindlichkeit 0,003 Dyn/cm² war.[2])

1) M. Knudsen, Ann. d. Phys. **34**. p. 633. 1911.

2) Vgl. H. Kamerlingh Onnes u. S. Weber, Comm. of Leiden, Nr. 137b, und S. Weber, Comm. of Leiden, Nr. 137c.

Als die Messungen ausgeführt waren, wurden die Kontrollmessungen gemacht, indem der Apparat bei A mit einer elektrischen Wolframglühlampe (120 Volt, 2 Amp.) verbunden wurde. Das ganze System wurde dann mit Hilfe der Gaedeschen Quecksilberpumpe verbunden und unter Erhitzen auf 400° C leergepumpt, worauf es von der Pumpe abgeschmolzen wurde. Ich ließ jetzt die Wolframlampe 24 Stunden mit einer elektrischen Spannung von 150 Volt brennen und wiederholte dann die Messungen. Diese stimmten innerhalb der Versuchsgenauigkeit mit den vorhergehenden überein.

Diese Methode zur Herstellung eines hohen Vakuums ist auf die Tatsache gegründet, daß eine brennende Wolframlampe ihr Vakuum von selbst verbessert, indem das verdampfte Wolfram eine chemische Verbindung mit den letzten Gasresten eingeht. Sicherheitshalber hatte ich jedoch den Apparat einige Male mit Sauerstoff durchgespült, um die letzten Spuren inaktiver Gase, besonders Argon, wegzuspülen, da Wolframdampf mit diesen nicht reagiert.

Die Messungen, die natürlich in ganz derselben Weise ausgeglüht wurden, wie bei der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit des Wolframs, sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

Messungen in Eis.

ΔT_1	$\frac{Q}{\Delta T_1}$	$m^2 + x^2 = Q_1$	$\frac{Q_1}{O} = S_1$	$\nu 10^{12}$
4,996	4,6487 . 10^{-6}	0,77407	4,655 . 10^{-6}	0,0001604
7,908	4,6731 „	0,79807	4,799 „	1641
14,367	4,7401 „	0,86089	5,177 „	1640
33,941	4,9510 „	1,05349	6,335 „	1688

Messungen in Dampf ($t = 100{,}02°$ C).

4,172	7,6056 . 10^{-6}	2,6011	16,452 . 10^{-6}	0,0001654
11,830	7,7164 „	2,6902	17,016 „	1634
26,803	8,1074 „	2,9834	18,871 „	1648

In dieser Tabelle ist in der ersten Kolonne der Unterschied zwischen den Mitteltemperaturen der Glaswand und des Platindrahtes, auf das Platinthermometer bezogen, aufgeführt. In Kolonne 2 die abgegebene Wärmemenge pro Grad; hieraus berechnet man

$$\frac{Q}{cAT'}$$

wo

$$c = \frac{4\Delta\varkappa}{L},$$

indem für $\varkappa$ die Werte verwendet werden, welche Jaeger und Diesselhorst für reines Platin bestimmt haben. Mit Hilfe der früher abgeleiteten Formeln berechnet man hieraus

$$x^2 \quad \text{und} \quad \frac{x^2 + m^2}{\sigma},$$

welcher Ausdruck die Wärmemenge darstellt, die von der Oberfläche pro cm²/sec Grad weggeht.

Da man die molekulare Wärmeleitung gleich Null setzen kann, so ist diese Wärmemenge, S_1, nur durch Strahlung weggeführt worden und nach der Berechnung nach dem Strahlungsgesetze gleich $\sigma_1 (T_1 - T_0)$. Wenn wir jetzt annehmen, daß die Gesamtstrahlung des Platins durch $S = \nu T^n$ ausgedrückt werden kann, so ist die Bedingung des stationären Zustandes, daß diejenige Wärmemenge, die vom Draht weggeführt wird, gleich der Wärmenge sein muß, die das Platin ausstrahlt, weniger der Wärmemenge, die der Platindraht von der Umgebung empfängt. Da man annehmen darf, daß die Innenseite des Glasrohres wie ein schwarzer Körper[1]) strahlt, so wird der Gleichgewichtszustand, unter Berücksichtigung des Reflexionsvermögens des Platins, bestimmt durch

$$\nu (T_1^n - T_0^n) = S_1 .$$

Wenn wir jetzt ν bestimmen wollen, können wir setzen

$$\sigma_1 (T_1 - T_0) = \nu (T_1^n - T_0^n) ,$$

was jedenfalls dann berechtigt ist, wenn $T_1 - T_0 = \Delta T_1$ klein ist im Vergleich zu T_0. In diesem Falle erhält man

$$\sigma_1 = n \nu T_m^{n-1} ,$$

wo

$$T_m = \tfrac{1}{2}(T_1 - T_0).$$

Am einfachsten ist es daher, den Wert von S_1 bei $T_1 - T_0 = 0$ zu extrapolieren und hieraus ν und n zu berechnen. Bei den Messungen in Eis findet man $S_1 = 4{,}488 \,.\, 10^{-6}$ für $\Delta T_1 = 0$, und bei den Messungen in Dampf $S_1 = 16{,}052 \,.\, 10^{-6}$ für

1) Vgl. L. Grätz, Ann. d. Phys. 11. p. 913. 1880.

$\Delta T_1 = 0$. Wenn wir mit Aschkinass $n = 5$ annehmen, so finden wir dann bei den Messungen in Eis

$$\nu_0 = 0{,}000162 \,.\, 10^{-12}$$

und bei den Messungen in Dampf

$$\nu_{100} = 0{,}000166 \,.\, 10^{-12} \,.$$

Wenn man in Betracht zieht, daß bei 0° C nur $^1/_6$ der zugeführten Energie als Strahlung weggeführt wird, während bei 100° C $^1/_3$ der Energie durch Strahlung verschwindet, muß man die Übereinstimmung als befriedigend bezeichnen.

Um die Extrapolation zu $\Delta T_1 = 0$ zu umgehen, kann man auch durch eine einfache Berechnung aus einer einzelnen Beobachtung das ν berechnen, indem $n = 5$ gesetzt wird. In diesem Falle muß man die Temperaturverteilung längs des Drahtes berücksichtigen. ν wird dann durch die Gleichung bestimmt

$$\nu \int_0^{L/2} (T_1^5 - T_0^5)\, dl = \sigma_1 \int_0^{L/2} (T_1 - T_0)\, dl \,,$$

wo

$$T_1 - T_0 = \frac{b}{a^2} \left\{ 1 - \frac{\operatorname{Cos} a l}{\operatorname{Cos} a \frac{L}{2}} \right\} .$$

Die in der fünften Kolonne aufgeführten Werte sind in dieser Weise berechnet. Wenn wir diese Resultate mit dem Werte Lummers bei höherer Temperatur vergleichen, so zeigt es sich, daß die Übereinstimmung recht gut ist, obwohl der Wert Lummers etwas kleiner ist; wenn wir sie mit der Aschkinassschen Theorie vergleichen, so erhalten wir eine gute Bestätigung derselben; und es scheint mir ganz interessant, zu sehen, daß es möglich ist[1]), in dieser Weise die Strahlung bei so niedrigen Temperaturen zu bestimmen.

Da es für meine Zwecke nicht darauf ankam, die Strahlung bei diesen Temperaturen mit dem äußersten Grade der

1) Vernon A. Suydam (Phys. Rev. 5. p. 500. 1915) hat in flüssiger Luft einige Messungen der Gesamtstrahlung des Platins nach der Schleiermacherschen Methode gemacht (Wied. Ann. 26. p. 287. 1885). Da er die Ableitung durch die Endflächen nicht genügend berücksichtigt hat, hat er das Emissionsvermögen des Platins um ein Vielfaches zu groß gefunden.

Genauigkeit zu bestimmen, so habe ich die Methode nicht bis zum äußersten ausgenutzt. In diesem Falle kann man nämlich vorteilhaft mit dünnen gewalzten Bändern arbeiten, statt mit runden Drähten. Ich habe daher nur einen einzelnen Versuch mit einem Bande aus chemisch reinem Platin (Dicke 3 μ, Länge ca. 14 cm und Breite 5 mm) von Heraeus gemacht. In diesem Falle zeigen sich die Verhältnisse bei 0° C sehr viel günstiger als bei dem runden Drahte, indem das Verhältnis der durch die Oberfläche und durch die Endflächen abgeleiteten Energie 1,5 ist, während es bei dem oben verwendeten Drahte 0,2 ist. Wenn ein Band verwendet wird, muß jedoch die Innenseite der Glasröhre am besten geschwärzt werden.

Als einen weiteren Beitrag zu der Aschkinassschen Theorie habe ich eine Reihe von Messungen mit einem Wolframdrahte ausgeführt. Da nämlich die Wärmeleitfähigkeit des Wolframs jetzt bekannt ist, kann man für die Ableitung durch die Endflächen korrigieren. Der Wolframdraht, dessen Querschnitt auch untersucht wurde, wurde in derselben Weise wie der Platindraht ausgespannt und wurde ca. 40 Stunden auf einer Temperatur von ca. 2300° C gehalten. Nachdem die Oberfläche in dieser Weise gereinigt war, wurde die Strahlung bei 0° und 100° C bestimmt. Die Konstanten des Apparates und die Messungsergebnisse sind aus den untenstehenden Tabellen ersichtlich.

Die Apparatkonstanten.

Widerstand des Drahtes bei 0° C	W_0	$= 11{,}3710\ \Omega$
Temperaturkoeffizient zwischen 0° und 100° C .	α_{0-100}	$= 0{,}004601$
Durchmesser des Drahtes	$2r$	$= 0{,}03108$ mm
Länge „ „	L	$= 17{,}288$ cm
Oberfläche „ „	O	$= 0{,}16879$ cm²
Wärmeleitfähigkeit	$\varkappa_0$	$= 0{,}374$
	c_0	$= 0{,}6564 . 10^{-6}$

Messungen in Eis.

ΔT_1	$\frac{Q}{\Delta T_1}$	$\frac{Q}{c\Delta T_1}$	$x^2 + m^2$	$\frac{Q_1}{O}$
4,094	$0{,}26426 . 10^{-3}$	4,0256	0,8705	$3{,}385 . 10^{-6}$
5,403	0,26519 „	4,0399	0,8871	3,452 „
7,993	0,26720 „	4,0706	0,9229	3,590 „

Wenn wir hier in derselben Weise wie oben Q_1/O auf $\Delta T_1 = 0$ extrapolieren, so erhalten wir

$$\frac{Q_1}{O} = 3{,}140 \cdot 10^{-6} = \mu_0 \cdot 5 \cdot 273{,}1^4$$

oder

$$\mu_0 = 0{,}0001129 \cdot 10^{-12} .$$

Messungen in Dampf (100,14° C).

ΔT_1	$\frac{Q}{\Delta T_1}$	$\frac{Q}{c\Delta T_1}$	$x^2 + m^2$	$\frac{Q_1}{O}$
3,973	0,40535 . 10^{-5}	6,7527	3,1833	11,322 . 10^{-6}
5,315	0,40782 „	6,7939	3,2192	11,450 „
7,887	0,41198 „	6,8632	3,2872	11,692 „

Hieraus findet man

$$\frac{Q_1}{O} = 10{,}965 \cdot 10^{-6} \quad \text{für} \quad \Delta T_1 = 0 ,$$

oder

$$10{,}965 \cdot 10^{-6} = \mu_{100} \cdot 5 \cdot 373{,}24^4 ,$$

woraus

$$\mu_{100} = 0{,}0001132 \cdot 10^{-12} .$$

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung so gut, wie man es nur wünschen kann. Nach der Aschkinassschen Theorie muß nun für Platin und Wolfram bei 0° C

$$\frac{\mu}{\nu} = \sqrt{\frac{W_{Wo}}{W_{Pt}}}$$

sein.

Wenn wir die Zahlenwerte einsetzen, indem wir die Leitfähigkeit des Platins bei 0° C gleich 10,80 . 10^4 und diejenige des Wolframs gleich 20,00 . 10^4 setzen, so erhalten wir auf der rechten Seite 0,717, während die linke Seite gleich

$$\frac{113}{164} = 0{,}689$$

ist, also eine Übereinstimmung, die als recht befriedigend angesehen werden muß.

Noch eine Reihe von Anwendungen der oben abgeleiteten Formeln kann man machen, z. B. wollen wir erwähnen die Korrektion für die Ableitung durch die Enden und die Berechnung des Ortes für die Elektroden in dem Schleiermacherschen Apparate zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der Gase; diese Untersuchungen werde ich jedoch in einigen nachfolgenden Abhandlungen über die Wärmeleitfähigkeit der reinen Gase und verschiedener Gasmischungen mitteilen.

Diese Arbeit ist ausgeführt in „Het Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips Gloeilampenfabrieken te Eindhoven, Holland", und es ist mir auch bei dieser Gelegenheit eine Freude, Hrn. Direktor Dr. Ing. G. L. F. Philips meinen besten Dank auszusprechen für sein stetes Wohlwollen meiner Arbeit gegenüber. — Ebenfalls danke ich Hrn. phil. cand. H. J. Michielsen für die ausgezeichnete Hilfe, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit geleistet hat.

(Eingegangen 27. November 1917.)

2. Über den Einfluß transversaler Magnetisierung auf den elektrischen Widerstand von Tellur; von Bengt Beckman.

Nach den Untersuchungen von E. Cohen und J. Kröner[1]) ist Tellur allotrop. Es gibt zwei Modifikationen, Te_A und Te_B; zwischen diesen besteht ein dynamisches Gleichgewicht. Infolge der Allotropie zeigen viele physikalische Größen, z. B. Dichte, elektrische Leitfähigkeit, Halleffekt bei verschiedenen Tellurpräparaten Werte, die oft innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken.

In einer früheren Arbeit habe ich gezeigt[2]), daß bei Tellurstäbchen, deren spezifischer Widerstand im Intervalle 0,048—0,62 Ohm/cm³ liegt, der Druckkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit approximativ eine lineare Funktion des spezifischen Widerstandes ist. Dies ist der Fall bei den Legierungen, die aus Konglomeraten zweier Kristallarten bestehen.[3]) In vorliegender Arbeit habe ich den Einfluß von Quermagnetisierung bei Tellurstäbchen mit verschiedenem spezifischen Widerstand untersucht.

D. Goldhammer[4]) ist der erste, der bei Tellur eine Zunahme des Widerstandes im Magnetfeld gefunden hat. Sein Material bestand aus Tellurplatten. Die eingehenden Untersuchungen von P. Lenard[5]) über die Widerstandsänderungen im Magnetfelde umfassen auch einige Messungen mit Tellur. Er findet im transversalen Magnetfelde von 11450 Gauss eine relative Widerstandsvermehrung von $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ bis $3 \cdot 10^{-3}$. Nach Lenard zeigt Tellur sowie Wismut und

1) E. Cohen u. J. Kröner, Zeitschr. f. physik. Chem. 82. p. 587 1913.

2) B. Beckman, Ann. d. Phys. 46. p. 931. 1915.

3) B. Beckman, Upsala Univ. Årsskrift 1911. Ark. för Mat., Astr. och Fys., Stockholm. 7. Nr. 42. 1912.

4) D. Goldhammer, Wied. Ann. 31. p. 360. 1887.

5) P. Lenard, Wied. Ann. 39. p. 619. 1890.

Antimon außerhalb des Feldes einen kleineren Widerstand für Wechselstrom mit genügend hoher Periodenzahl als für Gleichstrom. Im Magnetfelde kann diese Differenz abgeschwächt oder verstärkt werden. Dieser Effekt ist der Gegenstand vieler experimenteller und theoretischer Arbeiten gewesen. Ich verweise auf die ausführlichen Literaturangaben der Dissertationen von E. Schnorr von Carolsfeld[1]), R. Seidler[2]), J. Geipel[3]) und J. Brentano.[4]) Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind für Wismut folgende. Wenn ein Wismutdraht von einem Gleichstrom durchflossen wird, so treten auf: 1. ein sekundäres Potentialgefälle *außerhalb des Magnetfeldes*, das eine scheinbare Vergrößerung des Widerstandes zur Folge hat; 2. ein sekundäres Potentialgefälle *im transversalen Magnetfeld*, das eine scheinbare Verkleinerung des Widerstandes hervorruft.

Nach Geipel kommen bei Tellur beide Effekte vor. Der erste beträgt im maximalen Falle 0,8 Proz. von der angelegten Spannung. Der zweite hat bei einem Tellurdraht in einem transversalen Felde von 26000 Gauss eine Größe von 0,1 Proz. der angelegten Spannung, d. h. die Widerstandsvermehrung in diesem Felde, die 11 Proz. beträgt, ist 0,1 Proz. größer bei Wechselstrom als bei Gleichstrom.

Geipel[5]) sucht den ersten Effekt auf folgende Weise zu erklären. Er hat beobachtet, daß in einem Wismutdraht, der diesen Effekt deutlich zeigt, verschiedene Schichtkomplexe wechselweise vorkommen: solche, bei denen die Blätterdurchgänge parallel der Drahtachse liegen, und solche, bei denen sie senkrecht oder nahezu senkrecht dazu liegen. Beide Arten von Schichtkomplexen wirken je wie ein Metall, unterscheiden sich jedoch voneinander in bezug auf die thermischen und elektrischen Eigenschaften. Wenn ein Strom durch den Draht geht, treten in den Grenzschichten Temperaturdifferenzen auf, die eine thermoelektrische Kraft hervorrufen.

Eine interessante Theorie des zweiten Effekts ist von

---

1) E. Schnorr von Carolsfeld, Diss. München 1903.

2) R. Seidler, Diss. Leipzig 1909; Ann. d. Phys. **32**. p. 337. 1910.

3) J. Geipel, Diss. Leipzig 1911; Ann. d. Phys. **38**. p. 149. 1912.

4) J. Brentano, Diss. München 1914; Ann. d. Phys. **46**. p. 941. 1915.

5) J. Geipel, Ann. d. Phys. **51**. p. 503. 1916.

T. Heurlinger[1]) aufgestellt worden. Von den Differentialgleichungen der galvano- und thermomagnetischen Erscheinungen ausgehend, leitet er für einen langen und dünnen Draht im transversalen Magnetfelde die Relation her

$$\lim_{n=\infty}\left[\varrho'_{\omega} - \varrho'_{gl}\right] = -PQH^2. \tag{1}$$

ϱ'_{ω}, ϱ'_{gl} ist der spezifische Widerstand im Felde H für Wechsel- bzw. Gleichstrom, n die Wechselzahl, P der Koeffizient des transversalen galvanomagnetischen Temperatureffekts, Q derjenige des transversalen thermomagnetischen Potentialeffekts.[2])

Später hat Heurlinger[3]) auch den Wechselstrom-Gleichstromeffekt außerhalb des Magnetfeldes theoretisch behandelt. Er berechnet den Effekt für Wismut und bekommt dabei einen Wert, der nach seiner Ansicht dem Vorzeichen und der Größenordnung nach mit dem beobachteten übereinstimmt.

C. W. Heaps[4]) hat die Widerstandsänderung im transversalen und longitudinalen Magnetfelde bei Tellur gemessen. Er findet die relative Widerstandsvermehrung, $\Delta R/R$, approximativ proportional dem Quadrate der Feldstärke für Felder bis auf 10000 Gauss; also gilt das Gesetz von J. J. Thomson.[5]) Wenn R' den Widerstand im Magnetfelde, R denjenigen außerhalb des Feldes bedeutet, so ist

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R'-R}{R} = \gamma H^2, \tag{2}$$

wo γ eine Konstante ist. Die Messungen wurden mit Gleichstrom ausgeführt. Für einen Zylinder aus Tellur bekommt er $\gamma = 10{,}5 \cdot 10^{-11}$ bei Quermagnetisierung; in einem longitidunalen Felde ist γ kleiner, $\gamma = 2{,}77 \cdot 10^{-11}$.

P. S. Wold[6]) hat bei Tellurplättchen den Einfluß von Quermagnetisierung auf den Widerstand untersucht. Er be-

1) T. Heurlinger, Physik. Zeitschr. 17. p. 221. 1916.

2) In dieser Formel ist keine Rücksicht auf den im Magnetfelde zurückgebliebenen ersten Effekt genommen.

3) T. Heurlinger, Physik. Zeitschr. 18. p. 345. 1917.

4) C. W. Heaps, Phil. Mag. (6) 24. p. 813. 1912.

5) J. J. Thomson, Rapports présentés au Congrès international de Physique, 3. p. 138. 1900.

6) P. S. Wold, Physik. Rev. (2) 7. p. 169. 1916.

stätigt die Gültigkeit von Thomsons Gesetz. Im Gebiete 1500—15000 Gauss variiert die Konstante γ jedoch unregelmäßig in einem Falle zwischen $8{,}9 \cdot 10^{-11}$ bis $6{,}7 \cdot 10^{-11}$, was nach Wold von Beobachtungsfehlern herrührt. Bei größerem spezifischen Widerstand ist die Konstante γ größer. Eine Erhöhung der Temperatur von 20° C bis auf 50° C gibt in einem Falle eine Vermehrung der Konstante von ca. 20 Proz., in einem anderen keine Änderung. Die Messungen gelten auch hier für den Gleichstromwiderstand.

Über die Widerstandsänderung im transversalen Magnetfeld bei Metallegierungen liegt eine systematische Untersuchung für Wismut-Antimonlegierungen von A. W. Smith[1]) vor. Nach dem Schmelzdiagramm, dem Verlauf der Kurven, welche die Leitfähigkeit bzw. Thermokraft als Funktion der Konzentration darstellen, bestehen in weiten Grenzen feste Lösungen. Ob diese das ganze Gebiet 0—100 Proz. ausfüllen, ist unsicher.[2]) Wenn man von reinem Wismut ausgeht und immer mehr Antimon zusetzt, sinkt die Größe $\Delta R/R$ im Anfang rasch, dann langsamer. Ein einfaches Gesetz für den Verlauf ist nicht zu finden, auch nicht für den Zusammenhang zwischen der relativen Widerstandsvermehrung und dem spezifischen Widerstand.

Für meine Untersuchungen habe ich reines Tellur von C. A. F. Kahlbaum, Berlin-Adlershof, angewendet; dies wurde in einer Glasröhre geschmolzen. Die Schmelze erstarrte in einer Kapillare. Die Stäbchen wurden in einem elektrischen Ofen erhitzt und mit verschiedener Geschwindigkeit abgekühlt. Ich konnte auf diese Weise Stäbchen von verschiedener elektrischer Leitfähigkeit herstellen. Alle Stäbchen wurden im Ofen formiert. Sie waren 10—15 mm lang und 1,4—1,8 mm im Diameter. Als Elektroden dienten Platindrähte, die in die Tellurmasse eingeschmolzen wurden.

Der Elektromagnet war von Ruhmkorffs Typus. Die Polschuhe waren 4 cm im Diameter; der Polabstand 8 mm. Mit einer Stromstärke von 17 Amp. erhielt ich eine Feldstärke von 11000 Gauss. Die Feldstärke habe ich ballistisch gemessen.

1) A. W. Smith, Physik. Rev. **32**. p. 178. 1911.
2) Vgl. W. Guertler, Metallographie 1. p. 798.

Die Tellurstäbchen wurden in einen mit Petroleum gefüllten Thermostaten eingetaucht und die Messungen bei einer mittleren Temperatur von 17° C vorgenommen. Bei den Stäbchen Nr. 7—12 habe ich die Methode der Wheatstoneschen Brücke mit Gleichstrom angewendet, bei Nr. 13 und 14 Kohlrauschs Methode mit Differentialgalvanometer und übergreifendem Nebenschluß. Es wurden auch einige Messungen mit Wechselstrom vorgenommen; von diesen wird später die Rede sein.

Bei jedem Stäbchen habe ich die Homogenität durch eine besondere Messung geprüft. Das Stäbchen, das mit stromzuführenden Platindrähten an beiden Enden versehen war, wurde über zwei parallele Messingschneiden gelegt, und der Widerstand zwischen den Schneiden durch Spannungsmessungen mit dem Kompensationsapparat berechnet. Diese Messungen wurden in verschiedenen Intervallen längs der Achse des Stäbchens vorgenommen. Es erwies sich als sehr schwierig, homogene Tellurstäbchen zu bekommen, besonders wenn der spezifische Widerstand relativ groß war. Ich teile hier die Resultate bei den Stäbchen mit, die hinsichtlich der Homogenität die besten waren. Die Messungen ergaben, daß Heterogenität einen sehr großen Einfluß auf die Größe der Widerstandsvermehrung im Magnetfelde ausübt. Bei nicht homogenen Stäbchen findet man keinen Zusammenhang zwischen der Konstante γ und dem spezifischen Widerstand.

In den Tabb. 1—12 sind die Meßresultate angegeben. ϱ bedeutet den spezifischen Widerstand in Ohm pro Kubikzentimeter außerhalb des Feldes, σ die elektrische Leitfähigkeit, H die Feldstärke in Gauss, ΔR die Vermehrung des Widerstandes R im Felde. Zehn Stäbchen von zwölf folgen dem Gesetze von Thomson gut; bei zwei dagegen bekommt man bessere Übereinstimmung mit der Formel

$$\frac{\Delta R}{R} = \gamma H^2 + \delta H^4, \tag{3}$$

wo δ eine neue Konstante ist. Das Glied $\delta . H^4$ ist nur als Korrektionsglied zu betrachten. Die Konstanten γ, δ sind nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet.

Tabelle 1.

Te 7a. $\varrho_{17} = 0{,}050$; $\sigma_{17} = 20$.

H	$\frac{\Delta R}{R}$	$\frac{1}{H^2} \cdot \frac{\Delta R}{R}$
6250	1,44 . 10^{-3}	3,68 . 10^{-11}
7930	2,26 „	3,59 „
9000	2,96 „	3,65 „
9440	3,22 „	3,61 „
10530	3,85 „	3,47 „
9420	3,05 „	3,44 „
8360	2,54 „	3,63 „
7085	1,75 „	3,49 „

$\gamma = 3{,}53 \cdot 10^{-11}$.

Tabelle 2.

Te 7b. $\varrho_{17} = 0{,}0565$; $\sigma_{17} = 17{,}7$.

H	$\frac{\Delta R}{R}$	$\frac{1}{H^2} \cdot \frac{\Delta R}{R}$
7090	1,89 . 10^{-3}	3,76 . 10^{-11}
8550	2,62 „	3,72 „
8950	2,89 „	3,68 „
9950	3,54 „	3,55 „
10550	3,98 „	3,58 „
10545	3,86 „	3,48 „
9410	2,99 „	3,46 „
10380	3,70 „	3,58 „

$\gamma = 3{,}55 \cdot 10^{-11}$.

Tabelle 3.

Te 8a. $\varrho_{17} = 0{,}0655$; $\sigma_{17} = 15{,}3$.

H	$\frac{\Delta R}{R}$	$\frac{1}{H^2} \cdot \frac{\Delta R}{R}$
9070	3,02 . 10^{-3}	3,67 . 10^{-11}
7320	1,92 „	3,58 „
9520	3,10 „	3,42 „
7980	2,23 „	3,50 „
7060	1,78 „	3,57 „
8260	2,47 „	3,62 „
8620	2,74 „	3,69 „
10040	3,73 „	3,70 „
9470	3,29 „	3,66 „

$\gamma = 3{,}59 \cdot 10^{-11}$.

Tabelle 4.

Te 8b. $\varrho_{17} = 0{,}0726$; $\sigma_{17} = 13{,}7$.

H	$\frac{\Delta R}{R}$	$\frac{1}{H^2} \cdot \frac{\Delta R}{R}$
7980	2,63 . 10^{-3}	4,13 . 10^{-11}
10060	4,12 „	4,07 „
9520	3,53 „	3,90 „
8230	2,58 „	3,81 „
9460	3,54 „	3,96 „
9970	3,88 „	3,90 „
10570	4,57 „	4,09 „
10600	4,41 „	3,92 „

$\gamma = 3{,}97 \cdot 10^{-11}$.

Tabelle 5.

Te 8c. $\varrho_{17} = 0{,}0876$; $\sigma_{17} = 11{,}4$.

H	$\frac{\Delta R}{R}$	$\frac{1}{H^2} \cdot \frac{\Delta R}{R}$	H	$\frac{\Delta R}{R}$	$\frac{1}{H^2} \cdot \frac{\Delta R}{R}$
7330	2,24 . 10^{-3}	4,17 . 10^{-11}	9405	3,59 . 10^{-3}	4,06 . 10^{-11}
8220	2,84 „	4,20 „	10550	4,80 „	7,31 „
10430	4,49 „	4,13 „	9000	3,33 „	4,11 „
6230	1,63 „	4,22 „	9900	4,15 „	4,24 „
6900	2,00 „	4,33 „	10470	4,47 „	4,08 „
8530	3,07 „	4,23 „			

$\gamma = 4{,}18 \cdot 10^{-11}$.

Tabelle 6.

Te 8d. $\varrho_{17} = 0{,}095$; $\sigma_{17} = 10{,}5$.

H	$\frac{\Delta R}{R}$	$\frac{1}{H^2} \cdot \frac{\Delta R}{R}$
7870	$2{,}58 \cdot 10^{-3}$	$4{,}16 \cdot 10^{-11}$
10520	4,40 „	3,98 „
9340	3,62 „	4,15 „
8440	2,90 „	4,07 „
9860	3,92 „	4,03 „
10610	4,52 „	4,02 „
10440	4,33 „	3,96 „

$\gamma = 4{,}01 \cdot 10^{-11}$.

Tabelle 7.

Te 9. $\varrho_{17} = 0{,}101$; $\sigma_{17} = 9{,}9$.

H	$\frac{\Delta R}{R}$	$\frac{1}{H^2} \cdot \frac{\Delta R}{R}$
7790	$2{,}67 \cdot 10^{-3}$	$4{,}41 \cdot 10^{-11}$
8830	3,42 „	4,39 „
10370	4,68 „	4,35 „
7200	2,42 „	4,68 „
7690	2,68 „	4,53 „
8350	3,03 „	4,34 „
9600	4,24 „	4,60 „
10175	4,58 „	4,42 „
9090	3,66 „	4,43 „
10300	4,74 „	4,47 „
10850	5,27 „	4,48 „

$\gamma = 4{,}45 \cdot 10^{-11}$.

Tabelle 8.

Te 10. $\varrho_{17} = 0{,}182$; $\sigma_{17} = 5{,}5$.

H	$\frac{\Delta R}{R}$	$\frac{1}{H^2} \cdot \frac{\Delta R}{R}$
7790	$3{,}61 \cdot 10^{-3}$	$5{,}95 \cdot 10^{-11}$
6110	2,26 „	6,27 „
7050	3,02 „	6,09 „
8800	4,46 „	5,83 „
9750	5,51 „	5,80 „
10330	6,24 „	5,94 „
8400	4,19 „	5,93 „
10320	6,26 „	5,88 „
11040	7,26 „	5,96 „

$\gamma = 5{,}92 \cdot 10^{-11}$.

Tabelle 9.

Te 11. $\varrho_{17} = 0{,}260$; $\sigma_{17} = 3{,}85$.

H	$\frac{\Delta R}{R}$	$\left[\frac{1}{H^2} \cdot \frac{\Delta R}{R}\right]_{\text{beob.}}$	$\left[\frac{1}{H^2} \cdot \frac{\Delta R}{R}\right]_{\text{ber.}}$
7050	$3{,}17 \cdot 10^{-3}$	$6{,}38 \cdot 10^{-11}$	$6{,}41 \cdot 10^{-11}$
9350	5,52 „	6,38 „	6,33 „
8500	4,65 „	6,44 „	6,36 „
9870	6,17 „	6,34 „	6,28 „
10490	6,97 „	6,28 „	6,35 „
8860	4,99 „	6,36 „	6,35 „
6160	2,43 „	6,41 „	6,44 „
5575	2,05 „	6,59 „	6,45 „
7835	3,81 „	6,21 „	6,39 „
10550	6,95 „	6,25 „	6,27 „

$\gamma = 6{,}52 \cdot 10^{-11}$.

$\delta = -2{,}2 \cdot 10^{-20}$.

Tabelle 10.

Te 12. $\varrho_{17} = 0{,}352$; $\sigma_{17} = 2{,}84$.

H	$\frac{\Delta R}{R}$	$\frac{1}{H^2} \cdot \frac{\Delta R}{R}$
7850	$4{,}27 \cdot 10^{-3}$	$6{,}92 \cdot 10^{-11}$
6900	3,27 „	6,87 „
8900	5,38 „	6,80 „
10490	7,49 „	6,81 „
6225	2,68 „	6,92 „
5180	1,91 „	7,14 „
8490	4,95 „	6,85 „
9350	6,05 „	6,92 „
9830	6,73 „	6,95 „

$\gamma = 6{,}88 \cdot 10^{-11}$.

Tabelle 11.

Te 13. $\varrho_{17} = 0{,}347$; $\sigma_{17} = 2{,}88$.

H	$\frac{\Delta R}{R}$	$\frac{1}{H^2} \cdot \frac{\Delta R}{R}$
7850	$5{,}43 \cdot 10^{-3}$	$8{,}81 \cdot 10^{-11}$
6060	3,35 „	9,12 „
6880	4,25 „	8,96 „
9330	7,77 „	8,92 „
8850	7,15 „	9,13 „
10420	9,77 „	8,99 „
10580	10,24 „	9,14 „
9950	9,03 „	9,12 „

$\gamma = 9{,}04 \cdot 10^{-11}$

Tabelle 12.

Te 14. $\varrho_{17} = 0{,}377$; $\sigma_{17} = 2{,}65$.

H	$\frac{\Delta R}{R}$	$\left[\frac{1}{H^2} \cdot \frac{\Delta R}{R}\right]_{\text{beob.}}$	$\left[\frac{1}{H^2} \cdot \frac{\Delta R}{R}\right]_{\text{ber.}}$
9400	$7{,}05 \cdot 10^{-3}$	$7{,}97 \cdot 10^{-11}$	$7{,}89 \cdot 10^{-11}$
8540	5,95 „	8,16 „	7,98 „
10530	8,61 „	7,76 „	7,77 „
10670	8,90 „	7,82 „	7,75 „
7870	5,00 „	8,07 „	8,04 „
8175	5,31 „	7,95 „	8,01 „
8970	6,30 „	7,83 „	7,94 „
9490	7,07 „	7,86 „	7,88 „
9940	7,65 „	7,75 „	7,85 „
10710	8,85 „	7,72 „	7,75 „

$\gamma = 8{,}38 \cdot 10^{-11}$.

$\delta = -5{,}5 \cdot 10^{-20}$.

Nach diesen Messungen besteht eine einfache Relation zwischen der Konstante γ und dem spezifischen Widerstand (ϱ); γ ist approximativ eine lineare Funktion von ϱ. Die Figg. 1 und 2 zeigen die Konstante γ als Funktion des spezifischen Widerstandes bzw. der elektrischen Leitfähigkeit.

Die Abweichung von der Linearität ist bei kleinerem spezifischen Widerstande nicht größer als 6 Proz.; bei größeren Werten von ϱ sind die Verhältnisse ungünstiger. Die Stäbchen Nr. 12 und 13 haben fast denselben Wert ϱ; die Konstante γ ist 6,9 bzw. $9{,}0 \cdot 10^{-11}$. Das Stäbchen Nr. 14, $\varrho = 0{,}377$, gibt $\gamma = 8{,}4 \cdot 10^{-11}$. Von diesen drei Stäbchen ist Nr. 13

betreffs der Homogenität das beste, dann folgt Nr. 14. Nr. 12 ist bedeutend schlechter. Diese große Abweichung

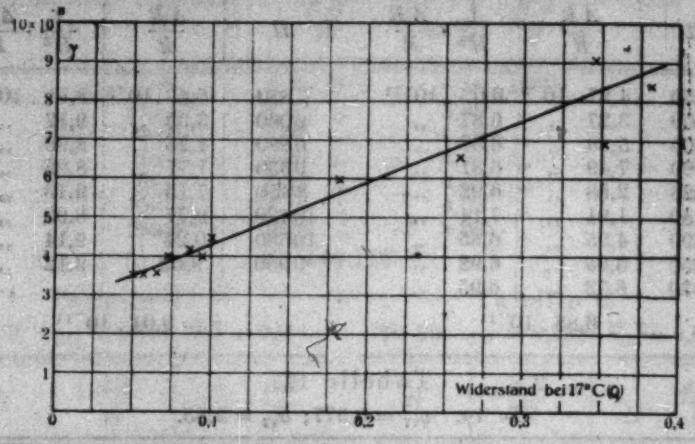


Fig. 1.

von der Linearität dürfte also von Inhomogenität herrühren. Bei Stäbchen mit noch größerem spezifischen Widerstand

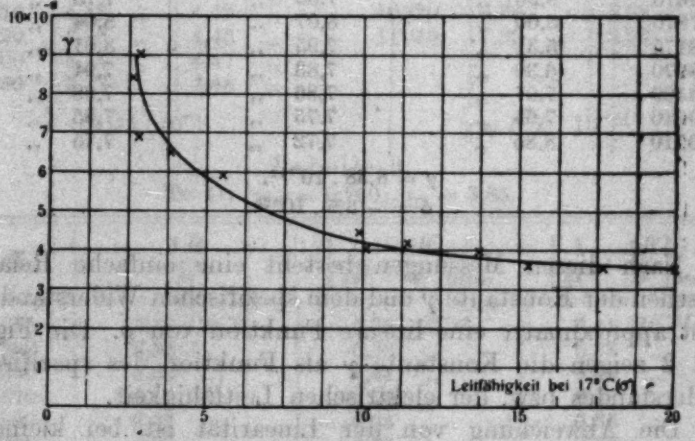


Fig. 2.

habe ich keine regelmäßige Verhältnisse bekommen. Der größte Wert der Konstante ist $\gamma = 18{,}5 \cdot 10^{-11}$.

In der Elektronentheorie wird der Einfluß der Quer-

magnetisierung auf den elektrischen Widerstand dadurch erklärt, daß die Bahnen der freien Elektronen von dem Magnetfeld abgelenkt werden und so die elektrische Leitfähigkeit vermindert wird.[1]) Nach W. J. de Haas[2]) ist diese Ablenkung nicht von wesentlicher Bedeutung. Er kommt zu diesem Schlusse durch die Beobachtungen von D. E. Roberts[3]) über die Widerstandsänderung bei Graphitkristallen. Die Größe $\Delta R/R$ hängt nur vom Winkel zwischen der Kristallachse und der Richtung des Feldes ab, ist aber approximativ unabhängig vom Winkel zwischen den Richtungen des Feldes und des Stromes. Der Einfluß der Magnetisierung liegt nach de Haas in einer Orientierung der Moleküle. Anisotrope Moleküle haben nach ihm ein größeres magnetisches Moment als isotrope und werden also stärker vom Magnetfelde beeinflußt. Alle Substanzen, die eine große Widerstandsänderung im Felde erfahren, gehören zum hexagonalen Kristallsystem, die mit kleiner Änderung zum regulären. De Haas bemerkt auch, daß Moleküle mit großer Suszeptibilität, die auch anisotrop sind, vom Magnetfelde am stärksten beeinflußt werden müssen. Es existiert ein Zusammenhang zwischen Suszeptibilität und Widerstandsänderung im Magnetfelde.

Die größte Widerstandsänderung bei Quermagnetisierung zeigt Wismut, dann folgen Graphit, Antimon, Tellur, Cadmium und Zink, welche sämtliche hexagonal sind. Mit Ausnahme von Graphit folgen diese Substanzen in derselben Ordnung, wenn sie nach der Größe der Suszeptibilität geordnet werden. Dies ist auch der Fall mit den Metallen Silber, Gold, Kupfer und Blei im regulären System.

Wenn die Suszeptibilität und die Widerstandsänderung im Magnetfelde voneinander abhängen, könnte man vielleicht erwarten, daß Tellurpräparate, die verschiedene Werte der Konstante γ besitzen, auch verschiedene Suszeptibilität zeigen würden. G. Wistrand[4]) hat indessen bei einem Tellur-

---

1) Vgl. J. J. Thomson, Rapports présentés au Congrès international de Physique **3**. p. 138. 1900.

2) W. J. de Haas, Proc. Akad. van Wet. Amsterdam **16**. p. 1110. 1914.

3) D. E. Roberts, Ann. d. Phys. **40**. p. 453. 1913.

4) G. Wistrand, Diss. Upsala 1916.

zylinder, dessen spezifischer Widerstand von 0,096—0,26 verändert wurde, keine Änderung der Suszeptibilität bekommen.

Um die Größenordnung der Widerstandsänderung zu erläutern, habe ich in Tab. 18 die Größe $\Delta R/R$ für ein transversales Feld von 10000 Gauss bei einigen Metallen zusammengestellt. Die Angaben gelten bei 17° C.

Tabelle 18.

Die Widerstandsvermehrung $\frac{\Delta R}{R}$ in einem transversalen Feld von 10000 Gauss.

Metalle	$\frac{\Delta R}{R}$
Wismut . . .	$45 \cdot 10^{-2}$
Tellur	$3 \cdot 10^{-2}$—$14 \cdot 10^{-2}$
Cadmium . . .	$3 \cdot 10^{-4}$
Zink	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$
Gold	$4 \cdot 10^{-5}$

Wie oben erwähnt ist, habe ich auch einige Messungen der beiden Wechselstrom-Gleichstromeffekte ausgeführt. Diese geschahen mit der Wheatstoneschen Brücke und dem Telephon. Als Quelle für den Wechselstrom diente teils eine Wechselstromsirene von der Firma Siemens & Halske, Berlin, teils ein kleines Induktorium. Ich bezeichne den Wechselstrom- bzw. Gleichstromwiderstand mit R_w, R_{gl} außerhalb des Feldes, und mit R_w', R_{gl}' dieselben Größen im Felde. Weiter setze ich

$$\Delta_1 = \frac{R_w - R_{gl}}{R_{gl}},$$

$$\Delta_2 = \frac{R'_w - R_w - (R'_{gl} - R_{gl})}{R_{gl}}.$$

Die Resultate der Messungen außerhalb des Feldes gehen aus Tab. 14 hervor.

Tabelle 14.

Stab-Nr.	ϱ	n	Δ_1
7c	0,06	2600	$-9{,}2 \cdot 10^{-3}$
7c	0,06	3000	$-9{,}05 \cdot 10^{-3}$
8e	0,10	2600	$-3{,}7 \cdot 10^{-3}$
15	0,20	2600	$-4{,}2 \cdot 10^{-3}$
14b	0,39	2600	$-3{,}0 \cdot 10^{-3}$

Der Effekt außerhalb des Feldes ist am größten bei Nr. 7, das die größte Leitfähigkeit besitzt.

Heurlinger[1]) hat versucht, die Größe des Wechselstrom-Gleichstromeffektes im Magnetfelde bei Tellur zu berechnen. „Obgleich eine Schätzung beim Tellur wenig Wert hat, sei erwähnt, daß mit

$$\frac{1}{\varrho} = 170 \text{ (entsprechend } Te_a)^2)$$

und den in H. Zahns[3]) Bericht angeführten Werten von P und Q sich ergibt

$$-\frac{PQH^2}{\varrho} = 0{,}8 \text{ Proz. bei } 26000 \text{ Gauss},$$

während Geipel die Größenordnung von 0,1 Proz. angibt.“ Gegen diese Schätzung kann man viele Einwendungen richten. In der Arbeit von Zahn finden sich keine Angaben über den Wert des spezifischen Widerstandes. Heurlinger setzt in seiner Formel den Wert für Te_a ein, das den kleinsten spezifischen Widerstand besitzt. Das ist ganz willkürlich. Der spezifische Widerstand bei Tellur kann nach Haken zwischen den Grenzen 1 bis 500 schwanken. Selbstverständlich muß man alle Konstanten, die in der Relation vorkommen, bei demselben Material messen.

Wold hat die Größen P, Q, ϱ an derselben Tellurplatte gemessen. Nach seinen Beobachtungen würden unter der Annahme $\varrho = 0{,}25$ für $H = 10000$ Gauss

$$-\frac{PQH^2}{\varrho} \leq 1 \cdot 10^{-5}$$

und für $H = 26000$ Gauss

$$-\frac{PQH^2}{\varrho} \leq 7 \cdot 10^{-5} \text{ sein.}^4)$$

Leider hat Wold, um die Temperaturkoeffizienten der beiden galvanomagnetischen und thermomagnetischen Effekte zu messen, die Platte mehrmals bis ca. 400° C erhitzt. Die

1) T. Heurlinger, Physik. Zeitschr. 17. p. 226. 1916.
2) Nach W. Haken, Ann. d. Phys. 32. p. 291. 1910.
3) H. Zahn, Jahrb. d. Rad. u. El. 5. p. 166. 1908.
4) P. S. Wold gibt für ϱ_0 zwei verschiedene Werte an, 0,25 bzw. 0,50. Ich habe in die Formel von Heurlinger den niedrigsten eingesetzt.

Umwandlung bei Tellur geht rascher bei höherer Temperatur als bei niedrigerer vor sich. Er erhält also bei verschiedenen Versuchsreihen verschiedene Tellurpräparate. Aus seinen Angaben kann man darum leider keine Schlüsse über die Größe

$$\frac{P\,Q\,H^2}{\varrho}$$

ziehen.

Meine Messungen über den Wechselstrom-Gleichstromeffekt im Magnetfelde umfassen zwei Stäbchen (Nr. 7d und 14b) bei einer Feldstärke von 10200 Gauss. Der spezifische Widerstand war 0,06 bzw. 0,89. Bei Nr. 7d ergaben sich als Resultate von acht Beobachtungen

$$\frac{R'_w - R_w}{R_w} = 3{,}80 \cdot 10^{-3}$$

und

$$\frac{R'_{gl} - R_{gl}}{R_{gl}} = 3{,}73 \cdot 10^{-3}.$$

Also ist

$$\Delta_2 = 7 \cdot 10^{-5}$$

und

$$\frac{\frac{\Delta_2}{\Delta R}}{R} = 2 \cdot 10^{-2}\,.$$

Eine neue Meßreihe einen Monat später gab als Resultat

$$\Delta_2 = 3 \cdot 10^{-5}\,,$$

also von gleicher Größenordnung. Die Größe Δ_2 liegt innerhalb der Fehlergrenze.

Die Messungen mit Nr. 14b gaben

$$\Delta_2 = -2 \cdot 10^{-5}$$

und

$$\frac{\frac{\Delta_2}{\Delta R}}{R} = 3 \cdot 10^{-2}\,.$$

Auch hier liegt die Größe Δ_2 innerhalb der Fehlergrenze.

Schließlich will ich bemerken, daß eine Annahme in der Theorie von Heurlinger bei meinen Stäbchen nicht erfüllt ist. Heurlinger setzt voraus, daß das Material ein Zylinder ist, so lang und so dünn, daß die komplizierten Verhältnisse in der Nähe der Endflächen ohne Bedeutung sind. Dies kann

bei meinen relativ kurzen und dicken Stäben gar nicht der Fall sein.

Es war meine Absicht die Widerstandsänderung im transversalen Magnetfelde bei den Tellur-Wismutlegierungen zu messen. Aus verschiedenen Gründen habe ich diesen Plan nicht ausführen können, teile hier jedoch ein paar einzelne Beobachtungsresultate mit. Für eine Legierung mit 3,5 Gewichtsprozenten Wismut war die Konstante γ bis auf $4 \cdot 10^{-12}$ gesunken. Die Verbindung Bi_2Te_3 gibt den Wert

$$\gamma = 2 \cdot 10^{-11} .$$

Im Zusammenhang mit den oben angeführten Widerstandsmessungen habe ich auch den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes außerhalb des Feldes untersucht. Tellur zeigt, wie schon von A. Matthiessen und M. v. Bose[1]), F. Exner[2]) bemerkt wurde, ein Maximum des Widerstandes. Ich habe vorher gezeigt[3]), daß im großen und ganzen dieses Maximum bei einer höheren Temperatur liegt, je größer die elektrische Leitfähigkeit ist. Bei den oben angeführten Stäbchen habe ich den Temperaturkoeffizienten

$$\alpha = \frac{1}{R}\frac{dR}{dt}$$

für $t = 17^0$ C gemessen.

Die Resultate finden sich in Tab. 15.

Tabelle 15.

Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes bei 17° C.

Nr.	$(\varrho)_{t=17}$	$\left(\frac{1}{R}\frac{dR}{dt}\right)_{t=17}$
7a	0,050	$+ 4{,}2 \cdot 10^{-3}$
7b	0,056	+ 4,5
8a	0,065	+ 4,5
8b	0,073	+ 4,7
8c	0,088	+ 4,2
9	0,099	+ 3,4
10	0,183	+ 2,0
11	0,260	+ 0,6
12	0,352	− 1,9
13	0,347	− 1,3
14	0,377	− 4,0

1) A. Matthiessen u. M. v. Bose, Pogg. Ann. 115. p. 353. 1862.
2) F. Exner, Pogg. Ann. 158. p. 625. 1876.
3) B. Beckman, Ann. d. Phys. 46. p. 931. 1915.

Wird der spezifische Widerstand vom Werte 0,07 sukzessive erhöht, so sinkt der Temperaturkoeffizient α_{17}, bekommt bei ca. $\varrho = 0{,}28$ negatives Vorzeichen und erreicht bei noch größerem spezifischen Widerstande einen immer größeren absoluten Betrag. Im großen und ganzen ist der Temperaturkoeffizient α_{17} eine lineare Funktion des spezifischen Widerstandes. Das Stäbchen Nr. 14 weicht von dieser Linearität jedoch stark ab.

Upsala, Oktober 1917.
Physik. Inst. d. Universität.

(Eingegangen 9. Oktober 1917.

3. *Über die Vorgänge im sogenannten Löschfunken;*

von V. Pieck.

(Auszug aus der gleichlautenden Göttinger Dissertation.)

(Hierzu Tafel I—III.)

Einleitung.

Methode der Schwingungserregung durch Funkenlöschung; Kritik der bisherigen Erklärungsversuche.

Über die Vorgänge, die sich bei der von M. Wien entdeckten Stoßerregung elektrischer Schwingungen in dem sogenannten Löschfunken abspielen, hat man sich bis vor kurzem teils gar keine, teils nur ziemlich oberflächliche Vorstellungen gemacht. Die Methode selbst ist folgende: Zwei elektrische Schwingungskreise gleicher Schwingungszahl sind nicht zu fest miteinander gekoppelt, so daß sie zusammen ein System mit zwei Hauptschwingungen bilden, von denen die eine eine höhere, die andere eine niedrigere Schwingungszahl besitzt, als jedes einzelne der ungekoppelten Systeme. Der eine der beiden Schwingungskreise enthält eine Funkenstrecke. Ladet man seine Kapazität bis zum Funkenübergang, so werden dadurch die beiden Hauptschwingungen des gekoppelten Systems erregt, und es entstehen Schwingungsschwebungen, infolge deren die Schwingungsenergie zwischen den beiden gekoppelten Kreisen hin und her pendelt. Macht man nun die Funkenstrecke sehr klein, so zeigt sich, daß sie bei Abnahme der Stromamplitude infolge der Schwebungen unterbrochen wird zu einer Zeit, da die Schwingungsenergie vollständig in den zweiten Kreis übergegangen ist. Der Energie wird hierdurch der Weg zur Rückkehr in den Funkenkreis gesperrt. Sie schwingt daher im zweiten Kreise aus, als ob der erste gar nicht vorhanden wäre, d. h. mit der jenem zukommenden Schwingungszahl und Dämpfung.

Die ersten Forscher, die sich mit dem Studium dieser Methode beschäftigt haben, waren offenbar hauptsächlich da-

von in Anspruch genommen, diejenigen experimentellen Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen die Löschwirkung des Funkens so wirksam wie möglich hervortritt; mit der Theorie scheinen sie sich weniger befaßt zu haben.

In erster Linie ist es Wien[1]) selber, der ein außerordentlich reichhaltiges Material gesammelt hat; auch Rendahl[2]), Glatzel[3]), Boas[4]), Taege[5]), Riegger[6]) Rohmann[7]) haben wertvolle Beiträge geliefert und sich bemüht eine Erklärung des Vorganges zu finden. Auf Grund aller dieser Arbeiten kommt Zenneck[8]) in seinem Lehrbuch zu dem Schluß, die Löschwirkung sei zurückzuführen auf Entionisierung der Funkenbahn infolge Wiedervereinigung, Diffusion in den Außenraum, sowie an die Elektroden und Adsorption an diese. Bei ganz kurzen Funkenstrecken komme wohl nur diese letztere Einwirkung in Frage, sowie eventuell noch chemische Wirkungen.

Wer sich indessen eingehender mit der in Frage stehenden Erscheinung beschäftigt, wird aus diesen Erklärungsversuchen kaum mehr als eine Umschreibung der Tatsachen oder bestenfalls eine rohe Andeutung einer Theorie herauslesen können. Denn keine dieser Erklärungen gibt klare Rechenschaft darüber, unter welchen Bedingungen eigentlich eine Funkenstrecke Löschwirkung zeigt, wie sich die verschiedenen physikalischen Beeinflussungen der Löschwirkung erklären lassen, warum es ein Optimum der Schwebungsfrequenz, also ein Optimum der Koppelung gibt, u. a. m. In keiner der bisher angeführten Untersuchungen wird auf das Wesen der Funkenentladung näher eingegangen; oder, wo dies doch geschieht, werden hieraus nicht die nötigen und die

1) M. Wien, Phys. Zeitschr. 7. p. 871. 1906; 9. p. 49. 1908; 11. p. 76. 1910. Jahrbuch d. drahtl. Telegr. u. Teleph. 1. p. 469. 1908; 4. p. 135. 1911. Ann. d. Phys. 25. p. 625. 1908.

2) Rendahl, Phys. Zeitschr. 9. p. 203. 1908.

3) B. Glatzel, Verh. d. Deutschen Phys. Ges. 10. p. 54. 1908; 12. p. 590, 830. 1910. Jahrb. d. drahtl. Telegr. u. Teleph. 4. p. 400. 1911.

4) H. Boas, Jahrb. d. drahtl. Telegr. u. Teleph. 5. p. 563. 1912.

5) E. Taege, Der Einfluß von Gas und Elektrodenmaterial bei kurzen Metallfunkenstrecken. Göttinger Dissert. 1914.

6) H. Riegger, Jahrb. d. drahtl. Telegr. u. Teleph. 5. p. 35. 1911.

7) H. Rohmann, Phys. Zeitschr. 12. p. 649. 1911.

8) J. Zenneck, Lehrbuch der drahtlosen Telegraphie, 3. Aufl., 1915.

richtigen Schlußfolgerungen gezogen. Nun ist aber eine oszillatorische Funkenentladung, wie wohl zuerst H. Th. Simon[1]) klar ausgesprochen hat, nichts anderes als ein Wechselstromlichtbogen hoher Frequenz. Von grundlegender Bedeutung für das Studium von Lichtbogenvorgängen ist nach ihm die Kenntnis des Spannungsverlaufes im Zusammenhang mit der Stromstärke, kurz der Charakteristik.

Der erste, der zielbewußt von diesem Gesichtspunkte aus eine Theorie zu geben versuchte, war Roschansky[2]), der auf rein theoretischem Wege Bedingungen für das Zustandekommen der Löschwirkung ableitete. Er geht davon aus, daß im Entladungskreise die Bogen- bzw. Funkenspannung e als gegenelektromotorische Kraft auftritt. Ihr wichtigstes Merkmal besteht nach Roschansky darin, daß sie jedesmal unmittelbar nach der Stromumkehr, während also noch annähernd der Strom $i = 0$ ist, auf etwa 400 Volt klettert und dann, dergestalt eine hohe Zündzacke bildend, sofort auf einige Zehner Volt herabsinkt (Fig. 1). Während jetzt der Strom ansteigt und wieder abfällt, behält sie nahezu den gleichen Wert bei bis kurz vor der nächsten Stromumkehr. Sind im Kreise elektromotorische Kräfte vorhanden, die jene höchste Gegenspannung e_0 zu überwinden gestatten, so geht der Entladungsvorgang weiter; andernfalls muß er aussetzen und der Funke erlöschen. In diesem Falle ist also für $e = e_0$ nicht nur $i = 0$, sondern auch $di/dt \leqq 0$. Roschansky stellt nun die Schwingungsgleichungen auf für den, den Funken enthaltenden Primärkreis 1 und den von ihm angestoßenen Sekundärkreis 2 und setzt die Bedingung ein, daß für $i_1 = 0$ und $e = e_0$

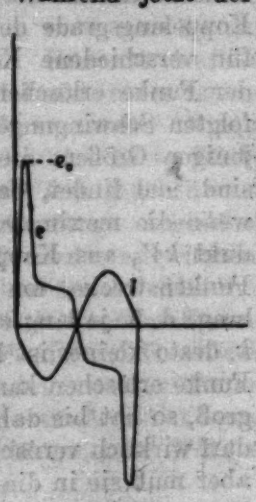


Fig. 1.

$$\frac{di_1}{dt} \leqq 0$$

sein soll. Dann findet er, daß als treibende elektromotorische Kräfte in Frage kommen die Kapazitätsspannung des Primär-

1) H. Th. Simon, Phys. Zeitschr. 6. p. 297. 1905.
2) D. Roschansky, Phys. Zeitschr. 13. p. 931. 1912.

kreises und die in ihm durch den Sekundärkreis induzierte Spannung. Ist deren Summe in dem Augenblick, da $\dot{e} = 0$ und $e = e_0$, kleiner als e_0, so erlischt der Funke. Diese Bedingung ist notwendig, aber noch nicht hinreichend. Denn wenn in dem betrachteten Augenblicke zwar diese Summe hinreichend klein ist, im nächsten Augenblick aber größer als e_0 wird, so setzt der Entladungsvorgang trotzdem wieder ein. Diese Möglichkeit ist nach Roschansky dann ausgeschlossen, wenn in diesem Augenblick die Summe ihren Maximalwert hat. Für die Kapazitätsspannungen V_1 und V_2 in den beiden Kreisen setzt er dann die Werte ein, die für ungedämpfte Schwingungen aus der Theorie der gekoppelten Schwingungen folgen. Dann zeigt sich, daß die Bedingung zum Erlöschen des Funkens am leichtesten erfüllt ist, während die beiden Hauptschwingungen im Primärkreise eine Phasendifferenz π haben, während also die Stromamplitude ihren Minimalwert besitzt. Die Frequenzen, also auch in jedem Augenblick die Phasendifferenz der beiden Schwingungen, hängen ab vom Koppelungsgrade der beiden Kreise, und Roschansky rechnet für verschiedene Koppelungsgrade die Zeiten aus, zu denen der Funke erlöschen kann, und die Anzahl der bis dahin erfolgten Schwingungen. Schließlich vernachlässigt er noch diejenigen Größen, die in praktisch vorkommenden Fällen klein sind, und findet, daß der Funke immer dann erlöschen kann, wenn die maximale Funkenspannung größer ist als das Produkt kV_0 aus Koppelungsfaktor und Entladungspotential der Funkenstrecke, um so leichter also, je schwächer die Koppelung, d. h. je langsamer die Schwebungen erfolgen. Je größer k, desto kleiner ist bis zum Schwebungsminimum, bis also der Funke erlöschen kann, die Zahl der Schwingungen. Ist also k groß, so hat bis dahin die Dämpfung noch wenig Einfluß und darf wirklich vernachlässigt werden. Bei kleinen Werten von k aber muß sie in die Rechnung eingeführt werden, da hier eine längere Zeit und eine größere Anzahl von Schwingungen verstreicht bis zum Erlöschen des Funkens. Aus der Näherungsformel $e_0 > kV_0$ läßt sich für jeden Koppelungsgrad die höchste zulässige Entladungsspannung, also Funkenlänge bestimmen, bei der noch Löschwirkung auftreten kann, sofern die Abhängigkeit der Zündspannung e_0 von der Funkenlänge bekannt ist. Da diese aber nach Roschansky nur sehr gering ist, so

ist in grober Annäherung V_0 umgekehrt proportional mit k. In Übereinstimmung mit den Tatsachen ergibt sich also, daß die Entladungsspannung, d. h. die Funkenlänge um so kleiner genommen werden muß, je größer k, je fester die Koppelung ist, und daß bei kleinen Funkenlängen die Löschwirkung am leichtesten auftritt.

Die schönen Überlegungen von Roschansky geben in der Tat ein richtiges Bild der inneren Vorgänge, und es gelingt ihm, die wichtigsten Punkte, Abhängigkeit von Koppelung, Funkenlänge, Entladungspotential zu erklären. Er hat aber aus seinen Voraussetzungen — Auffassung des Funkens als hochfrequenter Wechselstromlichtbogen — nicht in weitestem Umfange die nötigen Konsequenzen gezogen. Und seine Lösung kann deshalb nicht restlos genügen, weil sie gänzlich außer Acht läßt, daß die in Frage stehende Erscheinung dynamischer Natur ist, d. h. sich abspielt unter beständiger Veränderung sämtlicher in Betracht kommenden Größen. Berücksichtigt man dies, so wird klar, daß man nur dann zu einer befriedigenden Lösung gelangen kann, wenn man die gesamte Lichtbogendynamik zugrunde legt. Hiernach muß es zwar entscheidend bleiben für ein Zustandekommen der Löschwirkung, ob eine elektromotorische Kraft vorhanden ist, die die Zündspannung e_0 zu überwinden gestattet. Diese Zündspannung selber aber darf keineswegs als fest gegeben und nur schwach veränderlich mit der Funkenlänge angesehen werden, da sie sich, wie die Versuche von Simon gezeigt haben, in komplizierter Weise mit dem Stromverlauf ändert. Simon[1]) hat insbesondere nachgewiesen, daß mit wachsender Stromamplitude die Zündspitze immer mehr fällt und schließlich sogar überhaupt verschwindet, mit abnehmender Stromamplitude dagegen immer steiler und höher anwächst. Ebenso steigt sie mit wachsender und fällt mit abnehmender Wärmeabfuhr in der Umgebung der Funkenbahn.

Aus dem Bedürfnis, alle diese Gesichtspunkte in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen, war eine Arbeit entstanden, die, auf Anregung von Hrn. Prof. H. Th. Simon, die Herren Masing und Wiesinger[2]) unternommen hatten. Um die

1) H. Th. Simon, l. c. und Jahrb. d. drahtl. Telegr. u. Teleph. 8. p. 16. 1907.

2) Masing u. Wiesinger, Phys. Zeitschr. 16. p. 185. 1915.

experimentelle Prüfung zu vereinfachen, wurden hier zwei Schwingungskreise verwendet in einer Anordnung, bei der auf jegliche induktive Koppelung verzichtet wurde. So kommt für die elektromotorische Kraft in jedem dieser Kreise nur Kapazität und Induktivität des Kreises selber in Betracht und keine vom andern Kreise in ihm induzierte Spannung. Auch wird hierdurch die Komplikation vermieden, die dadurch entsteht, daß mit der Koppelung sich nicht nur die Frequenz, sondern auch die Dämpfung der beiden Schwingungen ändert, von denen beiden die Löschwirkung abhängig ist

In der benutzten Versuchsanordnung (Fig. 2) werden nämlich zwei Schwingungskreise, die miteinander nicht gekoppelt sind, durch eine gemeinsame Funkenstrecke erregt. Beim Überspringen des Funkens setzen in beiden Kreisen Schwingungen ein mit der ihnen zukommenden Frequenz und Dämpfung. Sind die beiden Frequenzen verschieden voneinander, so müssen in der Funkenstrecke die beiden Ströme miteinander interferieren und zu Schwebungen Anlaß geben, so daß hier genau dieselben Vorgänge sich abspielen können wie in der Wienschen Funkenstrecke bei der Interferenz der beiden Koppelungsschwingungen. Tritt Löschwirkung auf, reißt also der Funke ab, so muß die noch vorhandene Energie, unter Ausschaltung der Funkenstrecke, in den beiden Kreisen in Hintereinanderschaltung ausschwingen mit derjenigen Frequenz und Dämpfung, die dem so gebildeten Kreise entspricht. Da eine Gasstrecke hierbei nicht mehr vorhanden ist, so hat man es in der Hand, die Dämpfung dieser Schwingung sehr klein zu halten. (Eine solche Anordnung ist in der Literatur schon mehrfach beschrieben worden.)[1]

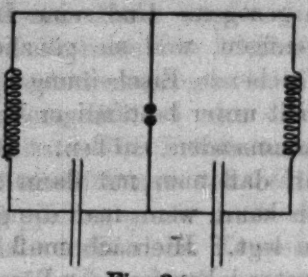


Fig. 2.

Wien spricht von „reiner Löschwirkung" dann, wenn der Funke bereits im ersten Schwebungsminimum erlischt. Sie

1) G. Seibt, Jahrb. d. drahtl. Telegr. u. Teleph. 5. p. 437. 1912; K. Settnik, Ann. d. Phys. 34. p. 565. 1911. B. Mackü, Electrician 68. p. 429. 1911. F. F. Martens, Physikalische Grundlagen der Elektrotechnik. 2. p. 311.

wird erzielt durch eine hinreichend schwache Koppelung seiner beiden Kreise. Ganz entsprechend können Masing und Wiesinger zeigen, daß bei hinreichend kleiner Verstimmung von einer ganz bestimmten Verstimmung ihrer beiden Kreise gegeneinander ab reine Löschwirkung auftritt. Der Zweck ihrer Arbeit war der, zu untersuchen, wie sich diese mit den Eigenschaften der Funkenstrecke ändert. Als Maß für die Güte der Löschwirkung nehmen sie diejenige größte Verstimmung, bei der gerade noch reine Löschwirkung auftritt. Denn je größer diese Verstimmung, desto eher erfolgt das erste Schwebungsminimum, desto eher erlischt der Funke, desto besser ist also die Löschwirkung. Sie fanden, daß sich unter diesen Umständen durchaus nicht nur mit einer Wienschen, sondern auch mit jeder anderen Funkenstrecke Löschwirkung erzielen läßt und zwar bis zu Funkenlängen, die weitaus größer sind, als diejenigen, die bei der ersteren zur Verwendung gelangen. Die Größe der zulässigen Verstimmung ändert sich mit dem Material der Elektroden und mit dem Medium, in das sie eingebettet sind; in Petroleum ist sie erheblich größer als in Luft. Bei wachsender Funkenlänge nimmt in allen Medien die größte zulässige Verstimmung, d. h. die Löschwirkung, ab bis zu einem gewissen Grenzwert. Stellt man also diesen Grenzwert der Verstimmung oder eine noch kleinere Verstimmung her, so werden Funken beliebiger Länge gelöscht. Masing und Wiesinger zeigten, daß ihre Resultate qualitativ mit der Lichtbogendynamik in Einklang stehen und sich durch sie zwanglos erklären lassen. Da sie die Arbeit leider aus äußeren Gründen nicht fortführen konnten, so unternahm ich es auf Anregung von Hrn. Prof. H. Th. Simon, sie zu erweitern und zu vervollständigen und zwar gleicherweise unter Zugrundelegung der Lichtbogendynamik.

I. Experimenteller Teil.

A. Arbeitsplan; Versuchsanordnung und Meßmethode.

Nach der hier vertretenen Auffassung ist für die Löschwirkung entscheidend die Höhe der Zündspitze, die bei der Stromumkehr in der Funkenspannung hervorgerufen wird. Diese hängt nach der Lichtbogendynamik[1]) ab von der

1) H. Th. Simon l. c. G. Lange, Beiträge zur Kenntnis der Lichtbogenhysteresis. Göttinger Dissert. 1909.

Funkenlänge, der Natur und dem Druck des Gases, in das die Elektroden eingebettet sind, von dem Material und der Gestalt der Elektroden, von der maximalen Stromstärke, von der Frequenz der Schwingung. Die Untersuchung war also zu erstrecken auf eine Veränderung aller dieser Größen. Die benutzte Versuchsanordnung war folgende (Fig. 3).

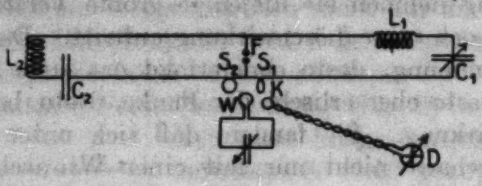


Fig. 3.

Durch dieselbe Funkenstrecke F wurden die beiden Schwingungskreise 1 und 2 erregt, die möglichst symmetrisch aufgebaut und gleich dimensioniert waren. Die Zuführungen und die Spulen bestanden aus einzelisolierten Litzendrähten; Hin- und Rückleitung jedes Kreises waren durch Hartgummistückchen parallel zueinander geführt und in ganz kurzer Entfernung voneinander gehalten, um magnetische Wirkung nach außen möglichst auszuschließen. L_1 und L_2 waren Selbstinduktionsspulen, 24 Windungen, auf Papprohr von 16 cm Durchmesser und 9 cm Länge gewickelt. C_2 ist eine Leydener Flasche von 0,00219 μF, C_1 ein kleiner Drehkondensator in Öl mit $6 \cdot 10^{-3}$ μF maximaler Kapazität; um größere Funkenlängen zu ermöglichen, wurde er später durch einen großen Drehkondensator von Lorenz ersetzt, der ungefähr die gleiche Kapazität besaß. S_1 und S_2 sind 2 Spulen von nur wenigen Windungen, die ganz lose gekoppelt waren mit der Spule des Lorenzschen Wellenmessers W. Diese wiederum induzierte auf eine verdrillte Doppelschnur, deren Ende K in drei Windungen um die Spule des Wellenmessers gelegt war, und deren anderes Ende zu den Klemmen eines entfernt aufgestellten Duddellschen Thermogalvanometers D führte. Dessen Ausschläge wurden mittels Lichtzeigers auf einer etwa $1^1/_2$ m vom Spiegel des Instruments entfernten Skala beobachtet. Die Achsen der Spulen L_1 und L_2 standen senkrecht zueinander und ebenso diejenigen von S_1 und S_2, damit gar keine magne-

tische Koppelung zwischen den beiden Kreisen stattfand; galvanische Koppelung war dadurch vermieden, daß die Zuleitungen zu den Schwingungskreisen, sowie zu der Elektrizitätsquelle erst unmittelbar an den Elektroden selber zusammengeführt waren. Die Spule des Wellenmessers wurde zwischen die beiden kleinen Spulen S_1 und S_2 gebracht, mit einer Neigung von 45° gegen deren beider Achsen. Die Zuleitungen zur Elektrizitätsquelle bestanden aus blanken Kupferdrähten, die isoliert an der Zimmerdecke entlang geführt waren. Als Elektrizitätsquelle diente eine dreiplattige Influenzmaschine mit 45 cm Plattendurchmesser von Wehrsen. Sie wurde angetrieben von einem kleinen $^1/_4$ P.S. Bergmann-Motor und machte 800 Umdrehungen in der Minute; die Umdrehungszahl konnte auf 1500 gesteigert werden, ohne daß die Resultate sich änderten.

Die Elektroden *F* der Funkenstrecke (Fig. 4) wurden

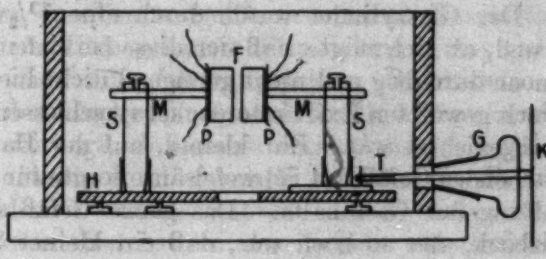


Fig. 4.

durch Schraubengewinde an Messingstangen *M* befestigt, die in nach unten schwach konisch abgedrehten Hartgummisäulchen *S* gehalten wurden. Diese letzteren staken in Messingschuhen, die auf einer Grundplatte *H* aus Hartgummi festgeschraubt waren, und deren einer in einem Schlitten verschiebbar angebracht war. Die Grundplatte *H*, die genau unter der Funkenstrecke einen viereckigen Ausschnitt zum Durchblicken besaß, ruhte mittels dreier Stellschrauben auf einer planparallelen Glasplatte von 8 mm Dicke und war eingeschlossen in einen auf diese aufgekitteten Glaszylinder von 11,2 cm lichter Weite und 9,5 cm Höhe. Durch den Zylinder waren sämtliche Zuleitungen, im ganzen also 6, hindurchgeführt und zwar derart, daß in entsprechend durchgebohrte

Löcher Schrauben eingekittet waren, an die innen die Drähte angelötet, außen die entsprechenden Drähte mittels Schraubenmuttern festgeklemmt wurden. Die anderen Enden der Drähte im Zylinder waren an Messingscheibchen P gelötet, die über die Messingstangen M geschoben und an ihnen durch das Aufschrauben der Elektroden festgehalten wurden. So vereinigten sich, wie schon gesagt, alle Zuleitungen an den Elektroden selber. Durch den Zylinder waren ferner zwei mit Hähnen versehene Glasröhren (nicht gezeichnet) hindurchgeführt zum An- und Absaugen der Luft und anderer Gase, sowie schließlich, mittels Glasschliffs G, eine Schraubstange T zum Verschieben des die eine Elektrode tragenden Schlittens. Die Schraube besaß eine Ganghöhe von 1 mm und trug an ihrem Ende eine Kreisscheibe mit Gradeinteilung, die über einem, am Fußgestell des ganzen Gefäßes angebrachten Index spielte. Eine Verschiebung der Elektrode um einige Hundertstel Millimeter konnte demnach mit großer Genauigkeit abgelesen werden.[1]) Der Glaszylinder wurde durch eine $1^1/_2$ cm dicke Glasplatte und, als sich zeigte, daß sich diese bei tiefen Drucken im Gefäß noch durchbog und nicht genügend dicht hielt, durch einen schwach gewölbten Exsikkatordeckel verschlossen, der mit Hahnfett abgedichtet war. Ein kleines, auf der Hartgummiplatte H stehendes Gefäß mit Schwefelsäure sorgte für dauernde Trockenhaltung des Gasinhalts. Das ganze Gefäß stand auf einem Holzbock, der so hoch war, daß ein kleiner 220 Volt-Motor von Boas für maximal 12000 Umdrehungen pro Minute untergeschoben werden konnte, der auf seiner verlängerten Achse einen Spiegel trug. Dieser Spiegel befand sich unter dem in der Platte H angebrachten Ausschnitt und einem im Holzgerüst entsprechend vorgesehenen Fenster und erlaubte derart eine optische Analyse des Funkens. Die Bilder, die man mit ihm erhielt, sind in der zitierten Arbeit von Masing und Wiesinger[2]) veröffentlicht.

Von den beiden, der Gasfüllung dienenden Glasröhrchen führte das eine zu einem Dreiwegehahn und von dort einer-

1) Für die Herstellung dieser ganzen Vorrichtung, wie auch für seine sonstigen mannigfachen Hilfeleistungen möchte ich dem Mechaniker des Institute, Hrn. W. Müller, auch an dieser Stelle meinen allerbesten Dank aussprechen.

2) Masing und Wiesinger l. c.

seits zu einem Quecksilbermanometer, andererseits zur Wasserstrahlluftpumpe; das andere Röhrchen war mit einer Kapillare verbunden, deren zweites Ende bei Luftfüllung offen lag, während es bei Füllung mit anderen Gasen — die Gase wurden in Stahlflaschen gekauft — mit dem Reduzierventil der Bombe verbunden war. Die Weite der Kapillare war so klein gewählt, daß sich, wie groß oder wie klein auch der Druck im Funkengefäß war, im Reduzierventil der Gasbombe ständig ein Überdruck von $^1/_2$ Atmosphäre aufrechterhalten ließ. Auf diese Weise wurde es verhindert, daß, bei etwaigen Undichtigkeiten der Bombe oder des Ventils, Luft in das letztere eindringen konnte; dies war wichtig namentlich bei Wasserstoff wegen der Explosionsgefahr. Alle Verbindungsstellen an der Gasleitung waren mit Klebwachs gedichtet und die ganze Anordnung vor jeder Inbetriebnahme sorgfältig auf Luftdichtigkeit geprüft. Der Druck im Funkengefäß wurde derart festgestellt, daß die Angaben des Quecksilbermanometers von denen eines daneben aufgehängten Aneroidbarometers abgezogen wurden. Eine genauere Ermittelung erwies sich als unnötig, wie man aus den mitgeteilten Resultaten, der Abhängigkeit der Löschwirkung vom Druck, erkennen wird. Da die Gefahr vorliegt, daß durch Gasentbindung aus den Elektroden, wie auch durch deren Zerstäuben die Resultate gefälscht werden, so wurde während des Betriebes ständig ein ganz schwacher Durchstrom des gerade untersuchten Gases unterhalten. Die Gasleitungen waren etwa in derselben Höhe in das Funkengefäß eingesetzt, in der sich die Elektroden befanden. Durch Regulieren an der Luftpumpe und am Reduzierventil ließ es sich leicht erreichen, daß der jeweils gewünschte Druck im Funkengefäß erhalten blieb. Die Füllung des Gefäßes mit Gasen geschah derart, daß es mittels der Wasserstrahlpumpe 20 mal so weit evakuiert wurde, wie es diese zuließ, also bis auf einige Zentimeter Druck, und dann wieder mit dem Gas gefüllt. Vor jeder Messung wurde ebenso das Gefäß dreimal evakuiert und frisch gefüllt.

Um möglichst genaue Resultate zu erzielen, wurden zunächst Elektroden aus Magnesium genommen, das bei allen Funkenentladungen stets am regelmäßigsten arbeitet. Sie hatten die Form von Kreiszylindern mit 1 cm Höhe und 1,5 cm Durchmesser. Sie wurden an ihren Haltern befestigt und dann

mittels des Glasschliffs G (Fig. 4) bis zur Berührung zusammengeschraubt. In einem der Schwingungskreise waren, an Stelle der Kapazität, ein Akkumulator und ein Voltmeter eingeschaltet. Berührten sich die Elektroden, so zeigte dieses Spannung an; sowie die Berührung aufgehoben wurde, verschwand der Ausschlag. Derart wurde der Nullpunkt der Funkenlänge festgestellt[1]). Jede Rechtsdrehung des Glasschliffs G (Fig. 4) um 36° entsprach dann einer Verlängerung des Elektrodenabstandes um 0,1 mm. Ferner wurden die beiden Schwingungskreise einzeln an die Funkenstrecke gelegt und mit Hilfe des Wellenmessers geeicht und darauf schließlich die fertige Schaltung hergestellt.

Im Folgenden soll nun der veränderliche Kreis stets mit dem Index 1, der andere mit dem Index 2 bezeichnet werden. Das Verhältnis der beiden Wellenlängen wird stets als echter Bruch angegeben werden. Stellte man nun ein sehr kleines Verhältnis λ_1 / λ_2 ein, so zeigte die mit Hilfe des Wellenmessers und des Duddellinstrumentes aufgenommene Resonanzkurve, die den beiden Einzelkreisen entsprechenden, stark gedämpften Wellen. Wuchs λ_1 / λ_2 an, nahm also die Verstimmung ab, so trat zwischen diesen beiden eine neue, schwach gedämpfte Welle auf, deren Länge stets

$$\lambda = 2\pi c \sqrt{\frac{C_1 \cdot C_2}{C_1 + C_2}(L_1 + L_2)}$$

war, die also einem, aus den beiden Kreisen 1 und 2 in Hintereinanderschaltung bestehenden Schwingungskreise entsprach. Mit größer werdendem λ_1 / λ_2 nahm die Intensität der Welle λ dauernd zu, diejenige der Wellen λ_1 und λ_2 ab. Diese verschwanden schließlich ganz in der Resonanzkurve, während die Intensität der Welle λ ein Maximum erreichte, von wo ab sie wieder abnahm, bis sie bei $\lambda_1 / \lambda_2 = 1$ ein Minimum hatte. Dasjenige Verhältins λ_1 / λ_2, bei dem dieses Maximum auftritt, wollen wir das „Löschverhältnis" nennen und es mit Λ bezeichnen. Wie Masing und Wiesinger[2]) durch photographische Aufnahmen mit dem rotierenden Spiegel nachgewiesen haben, erlischt von Einstellung dieses Verhältnisses Λ ab der Funke bereits im ersten Schwebungsminimum, d. h. es

1) Vgl. bei F. Paschen, Ann. d. Phys. 37. p. 69. 1889.
2) Masing u. Wiesinger l. c.

tritt von da ab reine Löschwirkung auf. Demnach ist A ein Maß für die Güte der Löschwirkung des Funkens: diese ist um so besser, je kleiner A. Die Messung gestaltete sich demnach so, daß man, von großen zu kleinen Verstimmungen übergehend, dasjenige Verhältnis λ_1 / λ_2 aufsuchte, bei dem die schwachgedämpfte Welle die maximale Intensität besaß.

War der Wellenmesser, was sich unschwer erreichen ließ, so aufgestellt, daß er von den beiden Induktionsspulen S_1 und S_2 (Fig. 3) gleich stark induziert wurde, so ergab sich für $\lambda_1 = \lambda_2$ überhaupt kein Ausschlag mehr. Eine leichte Überlegung läßt dies als selbstverständlich erscheinen.

Nahm nun λ_1 / λ_2 noch weiter zu, oder, wenn wir die jetzt längere veränderliche Welle mit λ_1' bezeichnen und wieder nur echte Brüche hinschreiben, nahm λ_2 / λ_1' ab, so mußten sich, da die Verstimmung wieder zunahm, dieselben Erscheinungen wie vorher in umgekehrter Reihenfolge wiederholen. Diese letzte Überlegung gibt uns die Möglichkeit zu einer durchaus erforderlichen Prüfung der Zuverlässigkeit unserer Messungen. Die Angaben des Wellenmessers rühren nicht von der Energie her, die in einem einzelnen Wellenzuge schwachgedämpft abklingt, sondern von der in der schwachgedämpften Welle schwingenden mittleren Leistung; sie sind also abhängig von der Zahl der Funken pro Sekunde. Nun ist aber die Influenzmaschine nicht imstande eine beliebige Leistung abzugeben, sondern mit wachsender Kapazität der beiden Kreise sinkt die Funkenzahl sehr merklich. Es wäre also sehr wohl möglich, daß an der Stelle, wo der einzelne, schwachgedämpft abklingende Schwingungszug der Welle λ ein Intensitätsmaximum besitzt, dennoch, infolge zu geringer Funkenzahl, die mittlere Leistung hier kein Maximum mehr zeigt, sondern daß dieses an anderer Stelle erscheint, wo zwar der einzelne Wellenzug noch nicht soviel Energie besitzt, wo sich aber die Funken noch so rasch folgen, daß dadurch ein Intensitätsmaximum vorgetäuscht wird. Machen wir nun zwei voneinander ganz unabhängige Einstellungen derart, daß der veränderliche Kreis einmal die kleinere Welle enthält, $\lambda_1 < \lambda_2$, sodann die größere, $\lambda_1' > \lambda_2$, so muß, wenn die in der Resonanzkurve zum Ausdruck kommende maximale Intensität der Welle λ tatsächlich dem Löschverhältnis A entsprechen soll, dieses Maximum in beiden Fällen bei der gleichen Verstimmung

auftreten, also bei $\lambda_1/\lambda_2 = \lambda_2/\lambda_1'$. Es wurden deshalb bei sämtlichen Messungen, soweit es der Meßbereich des Wellenmessers und der Einstellbereich des Drehkondensators erlaubten, diese beiden Einstellungen vorgenommen und aus ihnen dann der Mittelwert gebildet. Man wird sehen, daß die Übereinstimmung in fast allen Fällen nicht nur eine leidliche war, sondern eine vorzügliche, und daß die Abweichungen 2 Proz. niemals überschritten. Ergaben sich dennoch Zweifel, etwa infolge stark schwankender Ausschläge oder eines wenig ausgeprägten Intensitätsmaximums der schwachgedämpften Welle, wie dies namentlich bei tiefen Drucken auftrat, so wurde zur weiteren Kontrolle der Funke im rotierenden Spiegel betrachtet, soweit er noch lichtstark genug war, um hier ein deutlich erkennbares Bild zu liefern. Er erschien hierin zum schmalen Bande ausgezogen, das, den einzelnen Schwebungen entsprechend, mit Einschnürungen versehen war. Stets endigte das Bild in einer dieser Einschnürungen; der Funke erlischt also stets im Minimum der Schwebung [vgl. die photographischen Aufnahmen in der Arbeit von Masing und Wiesinger[1])]. Gesucht wurde dann, von kleinen zu größeren Verhältnissen λ_1/λ_2 bzw. λ_2/λ_1' übergehend, diejenige Einstellung, bei der zum ersten Male der Funke in der ersten Einschnürung abriß. Auch hier ergab sich mit den Angaben des Wellenmessers stets Übereinstimmung.

B. Versuchsergebnisse.

1. Abhängigkeit der Löschwirkung vom Druck bei verschiedenen Funkenlängen und in verschiedenen Gasen.

In den folgenden Tabellen gibt die erste Spalte unter P den Druck im Funkengefäß in Millimetern Quecksilbersäule an, der in der auf p. 207 beschriebenen Weise ermittelt war. Dabei wurde das Manometer bei den beiden, zu jeder einzelnen Messung gehörigen Einstellungen abgelesen und, da sich die beiden Ablesungen, wenn überhaupt, so immer nur um wenige Millimeter unterschieden, aus beiden das Mittel genommen. Die zweite und dritte Spalte enthalten die im veränderlichen Kreise eingestellten Wellenlängen und zwar unter λ_1 diejenige Wellenlänge, die kleiner, unter λ_1' diejenige, die größer ist

1) Masing u. Wiesinger l. c.

als die Wellenlänge des festen Kreises. In Spalte 4 steht die Wellenlänge λ_2 des festen Kreises, in Spalte 5 und 6 diejenigen beiden Verhältnisse λ_1/λ_2 und λ_2/λ_1', bei denen die schwachgedämpfte Welle die maximale Intensität besaß, und,

Tabelle 1.

Luft.

P	λ_1	λ_1'	λ_2	λ_1/λ_2	λ_2/λ_1'	A	l
735 mm	780 m	997 m	880 m	0,887	0,884	0,886	0,1 mm
636	780	997		0,887	0,884	0,886	
535	780	997		0,887	0,884	0,886	
437	740	1063		0,841	0,828	0,833	
337	747	1053		0,848	0,836	0,842	
409	735	1060		0,835	0,830	0,833	
226	700	1108		0,796	0,795	0,795	
142	614	1255		0,698	0,702	0,700	
94	610	1267		0,694	0,695	0,695	
756	820	950	880	0,932	0,927	0,930	0,2
667	820	958		0,932	0,919	0,926	
571	806	970		0,916	0,907	0,912	
469	806	970		0,916	0,907	0,912	
359	780	997		0,887	0,883	0,885	
254	740	1060		0,842	0,830	0,836	
169	683	1123		0,776	0,783	0,780	
101	620	1258		0,705	0,700	0,702	
755	840	930	880	0,955	0,947	0,951	0,5
665	840	930		0,955	0,947	0,951	
574	836	937		0,950	0,940	0,945	
471	830	940		0,943	0,936	0,940	
363	826	950		0,939	0,927	0,933	
250	817	964		0,929	0,913	0,921	
160	790	990		0,898	0,889	0,893	
108	753	1040		0,856	0,846	0,851	
749	860	910	880	0,977	0,967	0,972	1,0
650	853	910		0,969	0,967	0,968	
555	853	917		0,969	0,960	0,965	
445	850	921		0,966	0,956	0,961	
342	843	930		0,958	0,946	0,952	
256	835	940		0,949	0,937	0,943	
162	817	953		0,928	0,924	0,926	
88	790	987		0,898	0,892	0,895	

als Mittel hieraus, in Spalte 7 das gesuchte Löschverhältnis A. Die letzte Spalte endlich enthält die Funkenlänge l in Millimetern.

Die Resultate der Tabellen 1—4 werden dargestellt durch die Kurven in Fig. 5. Man sieht: die Löschwirkung nimmt ab mit wachsendem Gasdruck und wachsender Funkenlänge, aber um so weniger, je größer die Funkenlänge und je höher der Druck. Sie ist ungefähr gleich gut in Luft, Kohlensäure, Stickstoff, wesentlich besser in Wasserstoff. Ein Zusammenhang mit dem Paschenschen Gesetze, also gleiche Löschwirkung bei gleichem Entladungspotential, oder $A =$ konst. für $P \cdot l =$ konst. in einem und demselben Gase ist nicht vorhanden. Auch die Untersuchung, ob, ebenso wie das Entladungspotential, auch das Löschverhältnis bei einem ganz bestimmten Druck ein Minimum besitzt, verlief negativ, da schon weit oberhalb der in Betracht kommenden Drucke Glimmstrom einsetzt und der Funke inaktiv wird.

Tabelle 2.

Kohlensäure.

P	λ_1	λ_1'	λ_2	λ_1 / λ_2	λ_2 / λ_1'	A	l
740 mm	770 m	1000 m	880 m	0,875	0,880	0,878	0,1 mm
647	810	967		0,921	0,910	0,915	
537	788	964		0,895	0,913	0,904	
429	795	964		0,904	0,913	0,909	
343	790	977		0,898	0,901	0,900	
236	780	985		0,887	0,894	0,890	
148	740	1033		0,841	0,851	0,846	
733	835	925	880	0,949	0,952	0,951	0,2
632	835	928		0,949	0,949	0,949	
548	830	930		0,943	0,946	0,944	
402	820	938		0,932	0,930	0,935	
314	813	945		0,924	0,932	0,928	
182	800	976		0,909	0,902	0,906	
166	784	985		0,891	0,893	0,892	
731	842	913	880	0,957	0,964	0,961	0,5
649	842	913		0,957	0,964	0,961	
551	838	916		0,953	0,960	0,957	
445	835	920		0,949	0,957	0,953	
334	833	927		0,946	0,949	0,948	
246	825	938		0,938	0,938	0,938	
168	805	953		0,915	0,923	0,919	

Um den Drehkondensator nicht zu überlasten, der bei größeren Funkenlängen leicht durchschlug, wurden die Versuche bei 0,5 mm abgebrochen.

Tabelle 3.
Stickstoff.

P	λ_1	λ_1'	λ_2	λ_1/λ_2	λ_2/λ_1'	Λ	l
729 mm	825 m	930 m	880 m	0,938	0,946	0,942	0,2 mm
642	825	930		0,938	0,946	0,942	
542	825	933		0,938	0,944	0,941	
429	810	950		0,921	0,927	0,924	
329	790	980		0,898	0,898	0,898	
257	760	1020		0,864	0,862	0,863	
178	690	1110		0,785	0,793	0,789	
716	850	910	880	0,966	0,967	0,967	0,5
639	845	913		0,960	0,964	0,962	
553	843	913		0,957	0,964	0,961	
453	840	913		0,955	0,964	0,960	
356	835	925		0,949	0,952	0,950	
236	810	945		0,921	0,931	0,926	
173	775	977		0,882	0,902	0,892	

War die Funkenstrecke längere Zeit im Betriebe, so bildeten sich Unebenheiten auf den Oberflächen der Elektroden. Es wurde daher die Bestimmung ganz kleiner Funkenlängen immer ungenauer, so daß auf Messungen bei 0,1 mm verzichtet wurde.

Tabelle 4.
Wasserstoff.

P	λ_1	λ_1'	λ_2	λ_1/λ_2	λ_2/λ_1'	Λ	l
724 mm	788 m	980 m	880 m	0,896	0,898	0,897	0,2 mm
651	775	995		0,881	0,885	0,883	
544	775	990		0,881	0,889	0,885	
457	760	1020		0,864	0,863	0,864	
342	730	1062		0,830	0,828	0,829	
233	692	1130		0,787	0,779	0,783	
147	628	1245		0,714	0,707	0,710	
737	800	967	880	0,909	0,910	0,910	0,5
617	800	967		0,909	0,910	0,910	
556	802	963		0,912	0,914	0,913	
458	788	976		0,896	0,901	0,899	
341	760	1015		0,864	0,867	0,866	
267	738	1055		0,837	0,833	0,835	
165	700	1120		0,796	0,786	0,791	
727	813	942	880	0,925	0,935	0,930	1,0
646	813	942		0,925	0,935	0,930	
550	810	950		0,921	0,927	0,924	
460	805	953		0,915	0,924	0,920	
363	790	976		0,898	0,901	0,899	
225	760	1015		0,864	0,867	0,866	
164	730	1060		0,830	0,830	0,830	

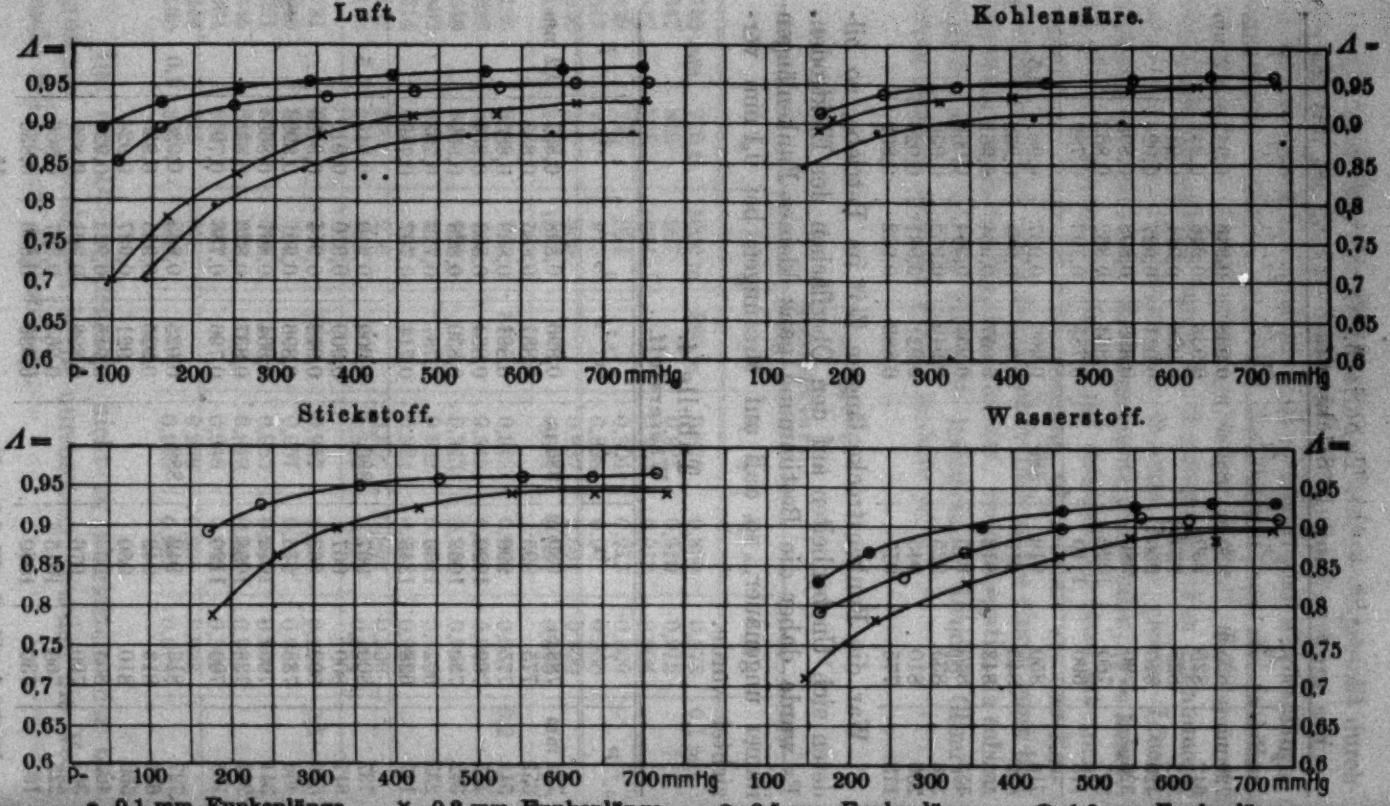

Luft.
Kohlensäure.
Stickstoff.
Wasserstoff.
A =
0,95
0,9
0,85
0,8
0,75
0,7
0,65
0,6
p = 100 200 300 400 500 600 700 mmHg
• 0,1 mm Funkenlänge
× 0,2 mm Funkenlänge
○ 0,5 mm Funkenlänge
⊗ 1,0 mm Funkenlänge

Fig. 1.

2. Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial.

Von großem Einfluß auf die Löschwirkung ist das Material der Elektroden, und die Reihenfolge, in die sich die verschiedenen Metalle hinsichtlich ihrer Wirksamkeit einordnen lassen, ist bekannt [vgl. z. B. die zitierte Arbeit von Taege[1])]. Es handelt sich also hier nur darum, einen zahlenmäßigen Vergleich anzustellen. Zu dem Zweck wurden Silberelektroden[2]) gewählt von den gleichen Dimensionen wie die bisher benutzten (ein quantitativer Vergleich ist natürlich unmöglich, wenn man, wie dies Taege getan hat, die Elektroden aus dem einen Metall massiv macht, sie bei einem anderen Metall dagegen in Form von dünnen Blechen auf Messingklötzchen auflötet). Da sich die Oberfläche von Silberelektroden in Luft infolge von Oxydation rasch verändert, so wurden die Messungen zunächst in Stickstoff angestellt.

Tabelle 5.

Silberelektroden in Stickstoff.

P	λ_1	λ_1'	λ_2	λ_1 / λ_2	λ_2 / λ_1'	A	l
722 mm	800 m	982 m	895 m	0,894	0,910	0,902	0,2 mm
632	750	1078		0,838	0,832	0,835	
519	690	1150		0,771	0,778	0,775	
427	630			0,704		0,704	
736	845	934	895	0,945	0,959	0,952	0,5
656	834	945		0,932	0,947	0.940	
546	822	978		0,919	0,915	0,917	
441	780	1020		0,872	0,878	0,875	
324	713			0,797		0,797	

Die Ausschläge, die die Meßinstrumente bei Verwendung von Silberelektroden zeigen, sind bekanntlich stets sehr schwankend. Es war also schwierig, immer den maximalen Ausschlag wirklich genau festzustellen. Bei abnehmender Amplitude sind zudem die Funken nicht lichtstark genug, um eine Kontrolle mittels des rotierenden Spiegels noch zu gestatten. Es

1) Taege l. c.

2) Ein Stück Feinsilber von der erforderlichen Größe, dessen Beschaffung des Kriegszustandes wegen auf Schwierigkeiten stieß, wurde dem Institut für diese Untersuchung von der Gold- und Silberscheideanstalt zu Frankfurt a/M. in freigebigster Weise zur Verfügung gestellt, wofür an dieser Stelle der Dank ausgesprochen sei.

soll daher den bei 0,2 mm Funkenlänge angegebenen Werten keine allzu große Genauigkeit zugeschrieben werden, wenn sie auch die ungefähre Lage und den Verlauf der Druckabhängigkeitskurve richtig wiedergeben dürften. Die Messungen bei

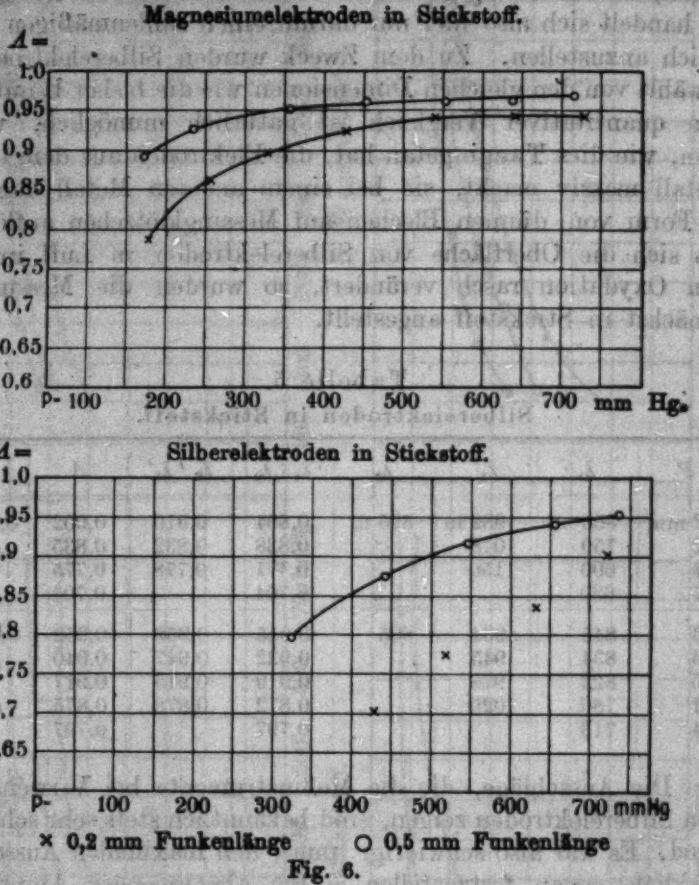


Fig. 6.

0,5 mm dagegen konnten mit Sicherheit gemacht werden, da, besonders bei hohen Drucken, also größeren Amplituden, die Ausschläge nach Erreichung des Löschverhältnisses konstant wurden. Es zeigt sich im ganzen aus Tabelle 5, deren Resultate zusammen mit den entsprechenden aus Tabelle 3 in Fig. 6 graphisch dargestellt sind, daß Elektroden aus Silber die Löschwirkung stark verbessern und zwar um so mehr, je kleiner die Funkenlänge und je niedriger der Druck.

Wie Taege[1]) festgestellt hat, gilt die für eine Art von Elektroden bestehende Reihenfolge von Gasen ebenso für alle anderen Elektrodenmaterialien. Es sollte also nur noch zur Kontrolle ein Versuch mit Silberelektroden in Wasserstoff angestellt werden. Doch zeigten sich bei 0,5 mm und bei 1,0 mm Funkenlänge die Ausschläge so schwankend, daß Resultate von nur annähernder Genauigkeit nicht gegeben werden können. Bei 0,2 mm hat das Löschverhältnis bereits bei den höchsten Drucken einen Wert von ungefähr 0,782 (Magnesium in Wasserstoff 0,897). Da die hierzu gehörigen Einstellungen aber bereits an den Grenzen des durch Drehkondensator und Wellenmesser bestimmten Meßbereiches liegen, und da jeder, nicht unbedingt nötige Umbau vermieden werden sollte, so konnten die Messungen nicht weiter fortgesetzt werden. Immerhin geht soviel aus dem Mitgeteilten hervor, daß bei Einbettung von Silberelektroden in Wasserstoff die Löschwirkung eine weitaus bessere ist, als bei allen anderen hier untersuchten Anordnungen.

3. Abhängigkeit von der Gestalt der Elektroden.

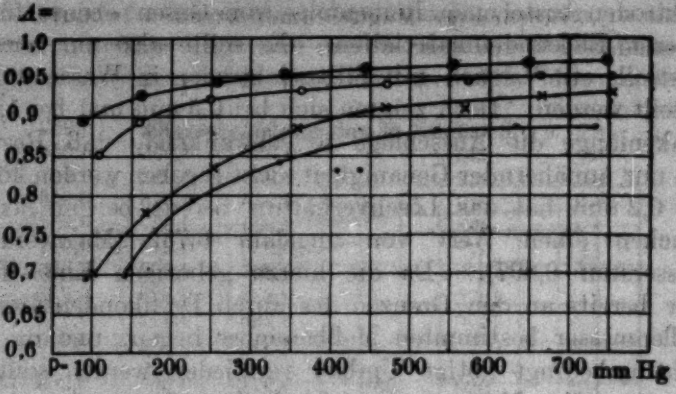
Die bisher benutzten Elektroden wurden ersetzt durch stabförmige Magnesiumelektroden von 5 mm Durchmesser, die am vorderen Ende halbkugelig abgedreht waren (Tabelle 6).

Der Vergleich mit Tabelle 1 (vgl. Fig. 7) zeigt, daß die Löschwirkung gegenüber den ebenen dicken Elektroden sich, besonders bei kleinen Funkenlängen, erheblich verschlechtert hat. Bei längeren Funken, also Annäherung an den auf p. 208 erwähnten Grenzwert des Löschverhältnisses wird dieser Unterschied naturgemäß kleiner.

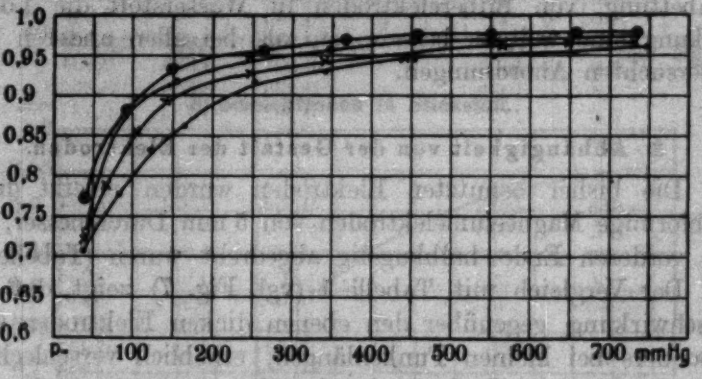
Im Gegensatz zu allen bisher gezeichneten nähern sich die Kurven an dem den niederen Drucken entsprechenden Ende einander sehr stark. Dies findet indessen seine einfache Erklärung in der Tatsache, daß bei tiefen Drucken das Entladungspotential nicht mehr mit der Funkenlänge wächst, sondern mit wachsender Funkenlänge abnimmt. Während nun bei den ebenen Elektroden die Funkenlänge unveränderlich ist, haben bei den hier verwendeten, stark gekrümmten Elektroden die Funken Gelegenheit auszuweichen in eine Bahn

1) E. Taege l. c.

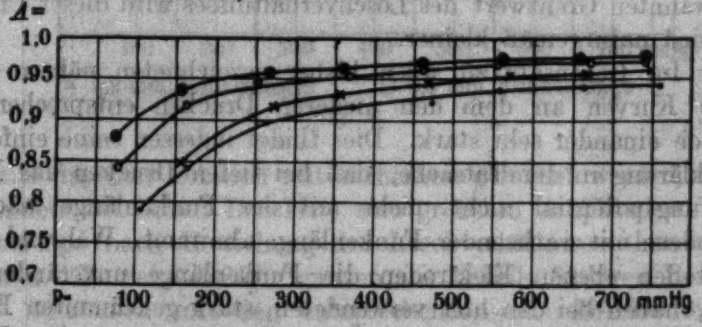
Plattenelektroden in Luft.



Stabelektroden in Luft.



Eine Stab-, eine Plattenelektrode in Luft.



⊕ 1 mm Funkenlänge × 0,2 mm Funkenlänge
○ 0,5 „ „ • 0,1 „ „

Fig. 7.

Tabelle 6.

a) Stabförmige Magnesiumelektroden in Luft.

P	λ_1	λ_1'	λ_2	λ_1/λ_2	λ_2/λ_1'	Λ	l
747 mm	855 m	923 m	888 m	0,962	0,962	0,962	0,1 mm
651	850	930		0,957	0,955	0,956	
553	843	932		0,950	0,952	0,951	
452	840	940		0,946	0,945	0,946	
342	830	958		0,935	0,927	0,931	
253	817	972		0,920	0,913	0,917	
164	770	1030		0,867	0,862	0,865	
123	745	1072		0,838	0,828	0,833	
82	698	1150		0,786	0,772	0,779	
37	630			0,710		0,710	
732	862	920	888	0,971	0,965	0,968	0,2
648	860	922		0,969	0,963	0,966	
564	856	924		0,964	0,961	0,963	
441	843	939		0,950	0,946	0,948	
342	840	942		0,946	0,943	0,945	
248	825	958		0,930	0,927	0,928	
140	800	1000		0,901	0,888	0,894	
105	745	1020		0,839	0,870	0,855	
66	703	1137		0,792	0,782	0,787	
39	640			0,721		0,721	
734	865	910	888	0,974	0,976	0,975	0,5
651	865	912		0,974	0,974	0,974	
549	862	915		0,971	0,970	0,970	
451	860	920		0,969	0,965	0,967	
348	850	926		0,957	0,959	0,958	
245	840	940		0,946	0,945	0,945	
153	817	970		0,920	0,916	0,918	
96	790	1003		0,890	0,885	0,887	
40	650			0,732		0,732	
735	870	905	888	0,980	0,981	0,980	1,0
656	865	905		0,974	0,981	0,979	
550	865	907		0,974	0,979	0,977	
456	865	909		0,974	0,978	0,976	
367	860	912		0,969	0,974	0,971	
264	844	922		0,950	0,962	0,956	
146	826	947		0,931	0,937	0,934	
92	788	1008		0,888	0,881	0,881	
38	690	1153		0,777	0,769	0,773	

anderer Länge. Sie werden also bei jedem Druck denjenigen Weg wählen, der dem kleinsten Entladungspotential entspricht, mithin bei den tiefsten Drucken nicht denjenigen zwischen Punkten kürzesten Abstandes auf beiden Elektroden. Daher wird, trotz Veränderung des Elektrodenabstandes, bei

Tabelle 7.

b) Unsymmetrische Elektroden.

P	λ_1	λ_1'	λ_2	λ_1 / λ_2	λ_2 / λ_1'	Λ	l
759 mm	836 m	940 m	888 m	0,942	0,944	0,943	0,1 mm
663	836	942		0,942	0,942	0,942	
557	833	950		0,939	0,935	0,937	
472	820	962		0,924	0,923	0,923	
372	813	970		0,916	0,916	0,916	
265	800	992		0,901	0,895	0,898	
166	750	1052		0,845	0,844	0,844	
107	702	1120		0,791	0,793	0,792	
748	855	925	888	0,963	0,960	0,962	0,2
669	850	930		0,957	0,955	0,956	
570	846	930		0,953	0,955	0,954	
468	837	940		0,943	0,945	0,944	
359	827	953		0,931	0,931	0,931	
273	812	970		0,915	0,915	0,915	
156	750	1040		0,845	0,853	0,849	
742	862	912	888	0,971	0,973	0,972	0,5
672	862	916		0,971	0,969	0,970	
555	860	920		0,969	0,965	0,967	
461	850	923		0,958	0,962	0,960	
368	842	931		0,949	0,953	0,951	
251	837	940		0,943	0,945	0,944	
164	813	968		0,916	0,917	0,916	
79	750	1060		0,845	0,837	0,841	
741	870	910	888	0,980	0,976	0,978	1,0
659	865	910		0,974	0,976	0,975	
562	865	912		0,974	0,974	0,974	
451	861	916		0,970	0,970	0,970	
361	853	922		0,960	0,963	0,962	
266	850	930		0,957	0,955	0,956	
156	830	950		0,935	0,935	0,935	
75	788	1020		0,887	0,870	0,879	

den tiefsten Drucken die wahre Funkenlänge für alle 4 Kurven nahezu die gleiche sein.

Unsymmetrische Elektroden in Luft.

Es wurde eine stabförmige Elektrode kombiniert mit einer der früher benutzten dicken ebenen Elektroden. Tabelle 7 gibt die Meßresultate. Vertauschung der Zuführungen zu den Polen der Influenzmaschine ergab keinerlei Änderung. Die Kurven zeigen (vgl. Fig. 7), daß die Löschwirkung hier schlechter ist als bei den ebenen Elektroden, besser als bei den Stabelektroden.

4. Abhängigkeit von der Frequenz der Schwingungen.

Die Versuchsanordnung wurde ein wenig abgeändert (Fig. 8). Von der Funkenstrecke führte die Leitung zu Quecksilberwippen U und von hier einerseits zu den großen Kapazitäten und Selbstinduktionen L_1, C_1 bzw. L_2, C_2, andererseits zu den kleinen Kapazitäten l_1, c_1 bzw. l_2, c_2. L_1 war ein Variometer, bestehend aus zwei koaxialen Spulen auf Papprohr von 15 und 16 cm Durchmesser mit je 24 Windungen auf einer Länge von 9 cm. Die innere Spule war zu etwa $^3/_4$ ihrer Länge in die äußere hineingeschoben. Ebenso war L_2 gebaut. C_1 sind zwei parallel geschaltete Drehkondensatoren

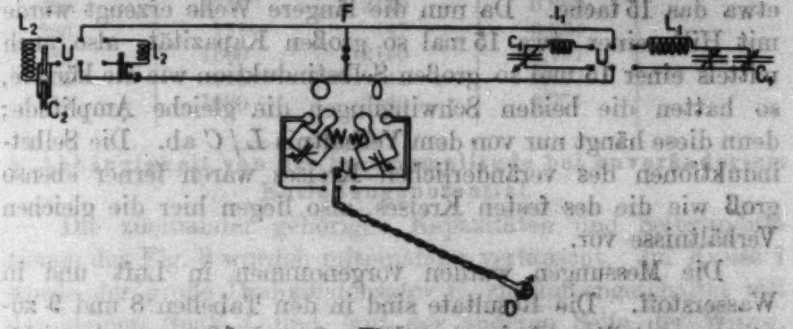


Fig. 8.

in Öl mit je etwa $6 \cdot 10^{-3}\,\mu$F maximaler Kapazität, C_2 zwei parallel geschaltete Leydener Flaschen von je etwa $0{,}0021\,\mu$F. c_1 ist ein kleinerer Drehkondensator von $2{,}2 \cdot 10^{-3}\,\mu$F maximaler Kapazität, c_2 eine Leydener Flasche von $0{,}00031\,\mu$F. l_1 und l_2 sind kleine Spulen auf Holzringen mit je 5 Windungen von 17 cm Durchmesser auf 13 mm Länge. So konnte im Kreise 2 eine Welle von 1990 m und eine zweite von 125 m Länge hergestellt werden. Durch Verstellen des Selbstinduktionsvariometers und Einschalten einer etwas größeren Flasche wurden später aus Zweckmäßigkeitsgründen die Wellenlängen auf 2140 m und 147 m gebracht. Der Übergang von der langen Welle zur kurzen geschah durch einfaches Umlegen der Wippe U. Diesen beiden Wellen entsprechend hatte der Kreis 1 einen Bereich von 1350—2390 m und einen zweiten von 90—153 m. Um jede größere Änderung im Aufbau während der Versuchsreihe zu vermeiden, waren auch zwei Wellenmesser W und w vorgesehen, von denen der eine den Meßbereich der langen, der andere den der kurzen Wellen um-

faßte. Ihre Spulen befanden sich, was in der Zeichnung nicht richtig wiedergegeben ist, über und unter den Induktionsspulen S_1 und S_2, mit deren beider Achsen jede von ihnen einen Winkel von 45° bildete. Jede von ihnen induzierte auf einige Windungen einer kurzen Doppelschnur, die zu den Außenklemmen einer dritten Quecksilberwippe U führte. Von deren Mittelklemmen endlich führte die Leitung zum Duddellinstrument D. So konnte durch einfaches Umlegen dreier Wippen von der Erzeugung und der Messung langer Wellen zu derjenigen kurzer Wellen übergegangen werden.

Der Frequenzunterschied betrug hiernach im festen Kreise etwa das 15 fache. Da nun die längere Welle erzeugt wurde mit Hilfe einer etwa 15 mal so großen Kapazität, also auch mittels einer 15 mal so großen Selbstinduktion wie die kürzere, so hatten die beiden Schwingungen die gleiche Amplitude; denn diese hängt nur von dem Verhältnis L/C ab. Die Selbstinduktionen des veränderlichen Kreises waren ferner ebenso groß wie die des festen Kreises, also liegen hier die gleichen Verhältnisse vor.

Die Messungen wurden vorgenommen in Luft und in Wasserstoff. Die Resultate sind in den Tabellen 8 und 9 zusammengestellt und in den Figg. 9 und 10 veranschaulicht. Die Frequenzabhängigkeit erweist sich als sehr gering und deutlich ausgesprochen nur bei tiefen Drucken. Hier ist bei langen Wellen die Löschwirkung eine bessere.

Tabelle 8.
Luft.

P	λ_1	λ_1'	λ_2	λ_1/λ_2	λ_2/λ_1'	A	l
733 mm	116 m	135 m	125 m	0,930	0,926	0,928	0,2 mm
733	1850	2125	1990	0,930	0,936	0,933	
639	116	136	125	0,930	0,921	0,926	
640	1980		2140	0,926		0,926	
554	114	137	125	0,913	0,913	0,913	
561	1954		2140	0,914		0,914	
450	118,3	138	125	0,908	0,906	0,907	
453	1923		2140	0,900		0,900	
360	110	142,4	125	0,881	0,879	0,880	
344	1880		2140	0,879		0,879	
256	107	146	125	0,857	0,857	0,857	
296	1830		2140	0,855		0,855	
243	1768		2140	0,826		0,826	
159	102,5	151	125	0,821	0,829	0,825	
134	1650		2140	0,772		0,772	

Tabelle 9.

Wasserstoff.

P	λ_1	λ_2	A	l
740 mm	133 m	147 m	0,906	0,5 mm
738	1954	2140	0,914	
670	133	147	0,906	
658	1950	2140	0,912	
556	132,3	147	0,902	
556	1934	2140	0,904	
472	130	147	0,885	
463	1885	2140	0,882	
342	121	147	0,824	
339	1755	2140	0,820	
280	121	147	0,824	
280	1660	2140	0,777	
210	114	147	0,777	
210	1660	2140	0,777	

5. Abhängigkeit von der Stromamplitude bei unverändertem Entladungspotential.

Die zueinander gehörigen Kapazitäten und Selbstinduktionen der Fig. 8 wurden miteinander vertauscht. Im Kreise 1 wurde der große Drehkondensator C_1 zusammengeschaltet mit der kleinen Spule l_1 und, auf der anderen Seite der Wippe, der kleine Drehkondensator c_1 mit der bei den ersten Ver-

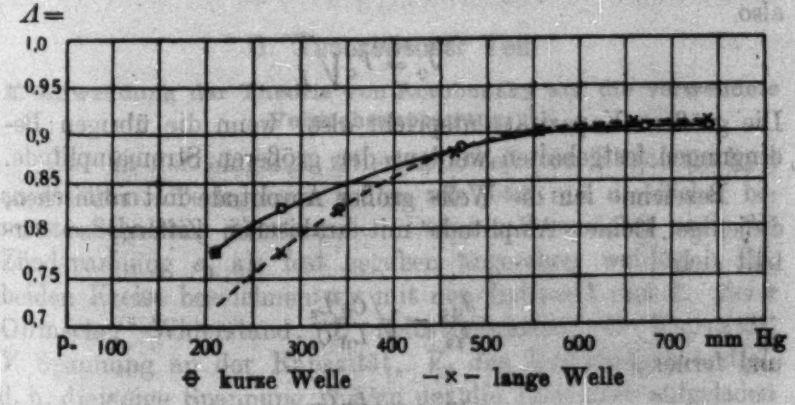


Fig. 9.

suchen benutzten einen Spule L_1 von 24 Windungen des Selbstinduktionsvariometers. Dementsprechend wurde im Kreise 2

eine Schwingung erzeugt durch Verbindung der großen Leydener Flasche C_2 mit der kleinen Spule l_2 und eine zweite Schwingung mittels der kleinen Flasche c_2 in Verbindung mit der großen Spule L_2.

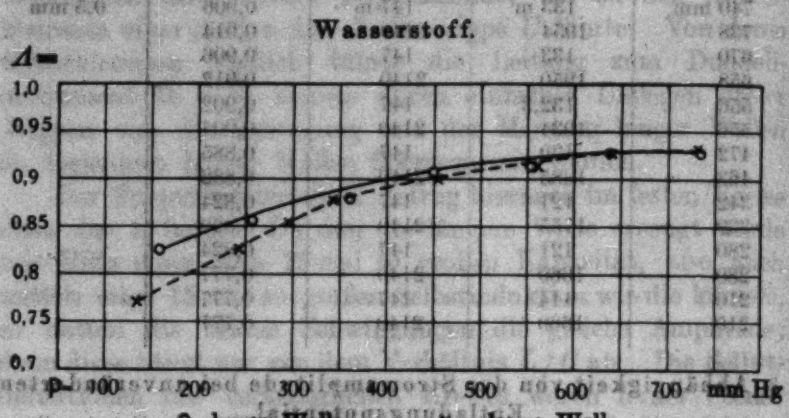


Fig. 10.

Ist V_0 das Entladungspotential in einem Schwingungskreise mit Funkenstrecke, J_0 die Anfangsstromstärke, so muß sein

$$\frac{C V_0^2}{2} = \frac{L J_0^2}{2},$$

also

$$J_0 = V_0 \sqrt{\frac{C}{L}}.$$

Die größere Kapazität entspricht also, wenn die übrigen Bedingungen festgehalten werden, der größeren Stromamplitude.

Bezeichne ich die Welle großer Amplitude mit römischen, diejenige kleiner Amplitude mit arabischen Ziffern, so verhält sich

$$\frac{J_{\mathrm{II}\,0}}{J_{2\,0}} = \sqrt{\frac{C_{\mathrm{II}}\, L_2}{L_{\mathrm{II}}\, C_2}}$$

und ferner

$$\frac{\lambda_{\mathrm{II}}}{\lambda_2} = \sqrt{\frac{L_{\mathrm{II}}\, C_{\mathrm{II}}}{L_2\, C_2}},$$

mithin

$$\frac{J_{\mathrm{II}}}{J_2} = \frac{\lambda_2\, C_{\mathrm{II}}}{\lambda_{\mathrm{II}}\, C_2}.$$

Die Eichung ergab $\lambda_{II} = 385\ m$, $\lambda_2 = 355\ m$. Da ferner

$$C_{II} = 0{,}00219\ \mu F, \qquad C_2 = 0{,}00031\ \mu F,$$

so ist

$$\frac{J_{II}}{J_2} = 6{,}5. \tag{1}$$

Der geringe Unterschied der Wellenlängen hat, wie die vorhergehenden Messungen erwiesen haben, auf die Löschwirkung keinen Einfluß. Da die Selbstinduktionen des Kreises 1 ebenso groß waren, wie die des Kreises 2, so war auch hier bei gleichen Wellenlängen die große Amplitude 6,5 mal größer als die kleine.

Es wurde eine beliebige kleine Funkenlänge eingestellt und bei Atmosphärendruck gemessen. Bei großer Amplitude in beiden Kreisen ergab sich

$$\Lambda = 0{,}837,$$

bei kleiner Amplitude

$$\Lambda < 0{,}772.$$

Da man sich hier bereits den Grenzen der Meßbereiche näherte, bei abnehmendem Druck aber die Unterschiede sich noch vergrößerten, so konnte eine Kurve nicht aufgenommen werden.

Werden also alle übrigen Bedingungen festgehalten, so ist die Löschwirkung eine weitaus bessere bei Wellen kleiner Amplitude als bei solchen großer Amplitude.

II. Theoretischer Teil.

A. Anwendung der Theorie von Roschansky auf die verwendete Versuchsanordnung.

Die in der eingangs zitierten Arbeit von Roschansky[1]) angestellten Überlegungen wollen wir jetzt auf die bisher benutzte Schaltung übertragen. Dabei soll zunächst noch die Zündspannung e_0 als fest gegeben angesehen werden. Die beiden Kreise bezeichnen wir mit den Indizes 1 und 2. Sei r Ohmscher Widerstand, L Selbstinduktion, C Kapazität, V Spannung an der Kapazität, V_0 das Entladungspotential, d. h. diejenige Spannung, bis zu der die Kapazität aufgeladen werden muß, damit der Funke überspringt. e sei dagegen die als gegenelektromotorische Kraft auftretende Funkenspannung,

1) D. Roschansky l. c.

e_0 deren Maximalwert im Gipfel der Zündzacke, kurz die Zündspannung. Sind i_1 und i_2 die Stromstärken in den beiden Einzelkreisen, so ist diejenige im Funken

$$i = i_1 + i_2. \tag{1}$$

Die Differentialgleichungen für die beiden einzelnen Kreise lauten

$$\begin{cases} L_1 \frac{di_1}{dt} + r_1 i_1 - V_1 + e = 0, \\ L_2 \frac{di_2}{dt} + r_2 i_2 - V_2 + e = 0. \end{cases} \tag{2}$$

Dividiere ich die erste Gleichung durch L_1, die zweite durch L_2 und setze $r_1 / L_1 = 2\delta_1$ und $r_2 / L_2 = 2\delta_2$, so sind δ_1 und δ_2 die Dämpfungsfaktoren der beiden Kreise. Um die Rechnung zu vereinfachen, setze ich $\delta_1 = \delta_2 = \delta$, eine Forderung, die bei den Versuchen mit hinreichender Annäherung erfüllt war. Die Addition der beiden Gleichungen (2) ergibt dann unter Berücksichtigung von Gleichung (1)

$$\frac{di}{dt} + 2\delta i - \left(\frac{V_1}{L_1} + \frac{V_2}{L_2}\right) + e\left(\frac{1}{L_1} + \frac{1}{L_2}\right) = 0.$$

Erlöschen des Funkens findet, wie bei Roschansky, auch hier dann statt, wenn nach der Stromumkehr (i noch nahezu $= 0$) für $e = e_0$

$$\frac{di}{dt} \leqq 0$$

ist, also

$$\left(\frac{V_1}{L_1} + \frac{V_2}{L_2}\right)_{i=0} \leqq e_0 \left(\frac{1}{L_1} + \frac{1}{L_2}\right),$$

oder

$$\frac{\left(\frac{V_1}{L_1} + \frac{V_2}{L_2}\right)_{i=0}}{\frac{1}{L_1} + \frac{1}{L_2}} \leqq e_0. \tag{3}$$

Eine sehr einfache, anschauliche Bedeutung erhält diese Ungleichung, wenn wir annehmen, daß $L_1 = L_2$; dann muß sein

$$\frac{V_1 + V_2}{2} \leqq e_0. \tag{3a}$$

Bei noch kleinen Stromwerten muß das arithmetische Mittel der beiden Kapazitätsspannungen geringer sein als die Zündspannung des Funkens. Um aus der notwendigen Be-

dingung (8) auch eine hinreichende Bedingung zu gewinnen, setzt Roschansky für die Summe auf der linken Seite ihren Maximalwert ein. Das ist zu weitgehend, und es wird sich weiter unten zeigen, welche Vereinfachung hier angebracht werden kann.

V_1 und V_2 können beliebige Zeitfunktionen sein; es kann also Löschwirkung auch bei ungedämpften Schwingungen auftreten. Der Maximalwert von V_1 und V_2 ist gleich dem Entladungspotential V_0, und zu beliebiger Zeit sind sie durch V_0 und die Konstanten der Schwingungskreise vollständig bestimmt. V_0 hängt nur von der Funkenlänge, der Form der Elektroden, sowie der Natur des Mediums ab, in das diese eingebettet sind. Von e_0 teilt Roschansky nur mit, daß es ungefähr 400 Volt beträgt, und „daß e_0 mit der Funkenlänge nur ziemlich schwach anwächst". Wäre dies so allgemein der Fall, so könnte sich die Löschwirkung nicht mit dem Material der Elektroden und mit der Amplitude der Schwingungen ändern. Auch ließe sich nicht einsehen, warum, wie bekannt, bei Metallelektroden ein Wechselstromlichtbogen nur bei sehr hohen Frequenzen zustande kommen kann. Es liegen hier ungedämpfte Schwingungen vor, und wenn bei unveränderten Elektroden und unverändertem Elektrodenabstand e_0 seinen Wert nicht änderte, so wäre kein Grund vorhanden, warum bei niederen Frequenzen, also langen Wellen, Löschwirkung auftritt, bei hohen Frequenzen aber nicht.

Um also mit der Erfahrung in Einklang zu bleiben, zeigt es sich erforderlich, der Veränderlichkeit von e_0 Rechnung zu tragen. Da von vornherein nicht einmal sicher ist, ob die Funkenspannung überhaupt eine Zündspitze besitzt, so werden wir die Bedingung, die notwendig ist, für das Zustandekommen der Löschwirkung, in ihrer allgemeinsten Fassung dadurch erhalten, daß wir auf der rechten Seite der Ungleichung (8) an Stelle von e_0 die Funkenspannung $(e)_{t=0}$ einsetzen. Den Wert dieser Größe kann nur die Kenntnis der Strom- und Spannungskurve oder der dynamischen Charakteristik lehren, und diese ist, wie bereits gesagt, den mannigfachsten Veränderungen unterworfen. Um nun aus der notwendigen Bedingung auch eine hinreichende zu erhalten, ist es nicht erforderlich, daß die linke Seite ihren Maximalwert besitzt, sondern nur, daß sie langsamer anwächst als die rechte. In der allgemeinsten

Fassung lauten also die Bedingungen, die notwendig und hinreichend sind für das Zustandekommen der Löschwirkung

$$(4)\quad \begin{cases} \dfrac{\left(\dfrac{V_1}{L_1}+\dfrac{V_2}{L_2}\right)_{i=0}}{\dfrac{1}{L_1}+\dfrac{1}{L_2}} \leqq (e)_{i=0} \quad \text{und} \\ \dfrac{d}{dt}\dfrac{\left(\dfrac{V_1}{L_1}+\dfrac{V_2}{L_2}\right)_{i=0}}{\dfrac{1}{L_1}+\dfrac{1}{L_2}} \leqq \left(\dfrac{de}{dt}\right)_{i=0}, \end{cases}$$

oder für $L_1 = L_2$

$$(4a)\quad \begin{cases} \dfrac{(V_1+V_2)_{i=0}}{2} \leqq (e)_{i=0} \quad \text{und} \\ \dfrac{d}{dt}\dfrac{(V_1+V_2)_{i=0}}{2} \leqq \left(\dfrac{de}{dt}\right)_{i=0}, \end{cases}$$

in Worten ausgedrückt: Löschwirkung kommt dann und zwar immer dann zustande, wenn nach der Stromumkehr, also bei noch kleinen Stromwerten, das arithmethische Mittel der Kapazitätsspannungen kleiner ist und langsamer anwächst als die dynamische Funkenspannung.

Sei nun

$$V_1 = V_0 e^{-\delta t}\cos\omega_1 t, \qquad V_2 = V_0 e^{-\delta t}\cos\omega_2 t,$$
$$i_1 = i_0 e^{-\delta t}\sin\omega_1 t, \qquad i_2 = i_0 e^{-\delta t}\sin\omega_2 t,$$

also

$$(5)\quad \begin{cases} i = i_1 + i_2 = 2 i_0 e^{-\delta t}\cos\dfrac{\omega_1-\omega_2}{2}t\sin\dfrac{\omega_1+\omega_2}{2}t, \\ V_1 + V_2 = 2 V_0 e^{-\delta t}\cos\dfrac{\omega_1-\omega_2}{2}t\cos\dfrac{\omega_1+\omega_2}{2}t. \end{cases}$$

In diesen beiden Gleichungen, die gedämpfte Schwebungen darstellen, ist der cos der Differenz langsam veränderlich gegen denjenigen der Summe und zwar um so langsamer, je kleiner $\omega_1 - \omega_2$, je kleiner also die Verstimmung der beiden Kreise gegeneinander. Zur Erfüllung der Bedingungen (4) kommen mithin wesentlich nur solche Zeiten in Betracht, zu denen der Strom klein ist durch Verschwinden des Ausdrucks

$$\cos\frac{\omega_1-\omega_2}{2}t,$$

d. h. im Minimum der Schwebung. Ein Vergleich der Beziehungen (4) und (5) zeigt uns mithin, daß Löschwirkung

am leichtesten im Minimum der Schwebung eintritt und zwar um so leichter, je steiler hier die dynamische Charakteristik des Funkens verläuft, und zu je höheren Werten sie ansteigt, je kleiner ferner die Verstimmung der beiden Kreise und je größer die Dämpfung ist. Infolge der Dämpfung nimmt die Amplitude der Spannung an den Kapazitäten dauernd ab. Sie wird also, wenn man die Verstimmung hinreichend klein macht, schon im ersten Schwebungsminimum so klein geworden sein, daß die Bedingungen zum Erlöschen des Funkens erfüllt sind. Man hat dann das, was Wien „reine Löschwirkung" nennt.

Diese Überlegungen haben Gültigkeit unabhängig davon, ob die Funkencharakteristik veränderlich oder unveränderlich ist. Nun ändert sie sich aber, wie schon mehrfach gesagt, mit dem Stromverlauf. Insbesondere zeigt sie um so höhere und steilere Spitzen, je geringer die Stromamplitude. Zu erwarten ist also, daß sie im Minimum der Schwebung zu höheren Werten ansteigt als im Maximum. Dieser Effekt müßte demnach seinerseits den Eintritt der Löschwirkung begünstigen und beschleunigen. Um zu einer vollständigen Theorie zu gelangen, war es also wichtig, Aufschluß zu erlangen über den Verlauf der Funkenspannung bei der Interferenz zweier Schwingungen verschiedener Frequenz.

B. Dynamik eines durch Stromschwebungen erzeugten Wechselstromlichtbogens.

1. Aufnahme der Strom- und Spannungskurven.

Um über den Verlauf der Spannung im Funken Aufschluß zu erlangen, wäre es das Nächstliegende gewesen, direkt am Funken Aufnahmen von Strom- und Spannungskurven vorzunehmen. Hierbei ergeben sich aber bekanntlich wegen der hohen Frequenz so große experimentelle Schwierigkeiten, daß es nicht leicht ist, einwandfreie Aufnahmen zu erzielen. Es wurde deshalb eine Schaltung hergestellt, bei der sich zwei niederfrequente Wechselströme verschiedener Frequenz in einem gewöhnlichen Kohlelichtbogen überlagern. In diesem müssen sich genau dieselben Vorgänge abspielen wie im Funken. Infolge der geringen Wechselzahl aber ist es möglich, Strom- und Spannungsverlauf in bequemster Weise mittels eines Oszillographen photographisch aufzunehmen und so die inneren

Vorgänge einem eingehenden Studium zu unterziehen. Die verwendete Schaltung zeigt Fig. 11. Darin bedeutet M Wechselstrommaschine, T Transformator 78/500, G Wechselstrommaschine, E Elektrometer, A Amperemeter, U Quecksilberwippe, R Regulierwiderstand, L Bogenlampe, T_e Spannungstransformator 500/110, T_i Stromtransformator 5/5, S_e Spannungsschleife, S_i Stromschleife des Oszillographen. Die Verwendung des Transformators T erwies sich als nötig, weil sonst mit der Maschine M nicht so hohe Spannungen zu erzielen gewesen wären wie mit der Maschine G. Die Bogenlampe L, die in der Arbeit von Simon[1]) beschrieben ist,

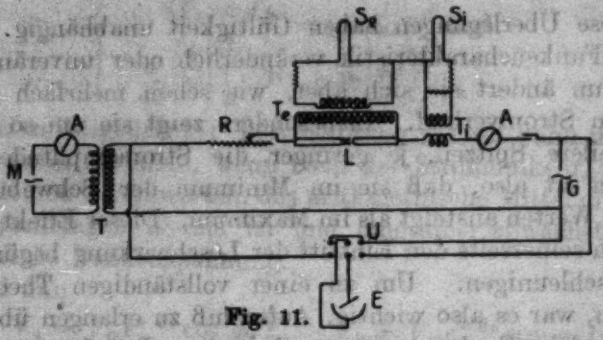


Fig. 11.

gestattet durch eine einfache Konstruktion, jede gewünschte Bogenlänge einzustellen, oder nach erfolgter Aufnahme die Bogenlänge zu messen. Es wurden Strom- und Spannungskurven aufgenommen mittels eines Oszillographen von Siemens & Halske, der eine photographische Registriereinrichtung besaß. Wo es sich um die Aufnahme kontinuierlich veränderlicher Vorgänge handelte, wurde eine vom Mechaniker des Instituts gebaute Einrichtung an den Oszillographen angesetzt, die eine Aufnahme auf endlosem photographischen Papierbande gestattete; diese Einrichtung ist bereits früher von A. H. Taylor[2]) beschrieben worden. Bei den Einzelaufnahmen wurde die photographische Trommel von Hand getrieben, bei den Bandaufnahmen (Tafel 2 u. 3) durch einen Motor. Die Erregung der Maschinen M und G wurde so gewählt, daß an den Klemmen der Maschine G wie an der Sekundärseite des Trans-

1) H. Th. Simon l. c.

2) A. H. Taylor, Über die Wechselstromvorgänge in der Aluminiumzelle. Göttinger Dissert. 1909.

formators T je eine Spannung von 800 Volt bestand. Leider erzeugte die Maschine G keine rein sinusförmige Spannung, so daß sowohl in den Strom- wie in den Spannungskurven kleine Oberschwingungen auftreten. Da diese aber niemals mit den uns hier einzig interessierenden Zündzacken der Spannung zusammenfallen, so sind sie nicht weiter störend. Die Bogenlänge wurde bei allen Aufnahmen konstant gehalten auf 3,5 mm. Die Lampe L war beschickt mit Homogenkohlen von 12 mm Dicke. Verändert wurden also lediglich die Stromstärken, die Einzelfrequenzen und die Schwebungsfrequenz.

Die wichtigsten der erhaltenen Aufnahmen sind wiedergegeben in den Bildern Nr. 31, 33, 35, 44, 46, 47 (Tafel 1-3)[1]). Die obere Kurve ist stets die Spannungskurve, die untere die Stromkurve Über die Versuchsbedingungen gibt Tabelle 10 Auskunft.

Tabelle 10.

Aufnahme Nr.	$\frac{\omega_1}{2\pi}$	$\frac{\omega_2}{2\pi}$	$\frac{\omega_1 - \omega_2}{2\pi}$	i
31	49	43	6	4,7
33	49	43	6	3,1
35	49	43	6	2
44	49	43—49	6—0	2
46	49	43	6	4,2—0
47	25	31	6	4,7
	sec^{-1}	sec^{-1}	sec^{-1}	A

Bei Nr. 44 wurde die Schwebungsfrequenz, bei Nr. 46 die Stromamplitude stetig verringert bis zum Erlöschen des Bogens. Das erstere wurde dadurch bewerkstelligt, daß in die Felderregung des die Maschine M treibenden Motors ein am Arbeitsplatz aufgestellter Schiebewiderstand eingeschaltet war, der während der Aufnahmen vergrößert wurde, das letztere durch Vergrößern des Widerstandes R.

Auf allen Bildern sind die Zündspitzen der Spannung am niedrigsten im Maximum, am höchsten in und gleich hinter dem Minimum der Schwebung. Sie sind um so höher, je geringer die Stromamplitude, die Einzelfrequenzen und die

1) Von den fortlaufenden Bandaufnahmen 44 und 46 sind auf Tafel 2 und 3 nur einzelne charakteristische Teile wiedergegeben. Da sich des Papiermangels wegen die Herstellung von Ausklapptafeln verbot, so sind diese nebeneinander gehörigen Stücke untereinander angeordnet, was durch Strichelung und Angabe der fehlenden Schwebungsperioden angedeutet ist.

Schwebungsfrequenz. Bei stetig abnehmender Stromamplitude (Nr. 46), d. h. bei gedämpften Schwingungen, ebenso wie bei stetig abnehmender Schwebungsfrequenz wachsen sie stetig in die Höhe, bis sie zum Erlöschen des Bogens führen.

Es soll nunmehr versucht werden, auf Grund der Lichtbogendynamik eine Theorie zu entwickeln, die den hier beobachteten Erscheinungen Rechnung trägt.

2. Theorie der Vorgänge.

Nach Simon[1]) sind die Vorgänge im Lichtbogen wesentlich bestimmt durch den Wert des Produktes $S = TF$ aus Temperatur T und Flächeninhalt F des negativen Kraters. Er nimmt an, daß, wenn es gelänge, den Wert dieses Produktes bei verschiedenen Lichtbogenleistungen konstant zu halten, der Widerstand des Bogens ein konstanter wäre. Seine Charakteristik wäre in diesem Falle eine durch den Anfangspunkt gehende Gerade, deren Neigung gegen die Stromachse bestimmt wäre durch denjenigen Wert des Widerstandes, der dem betreffenden Wert von S entspräche; der Widerstand wäre groß bei kleinem S, klein bei großem S. In Wirklichkeit bleibt nun S nicht konstant, sondern wächst bei wachsender Leistung infolge der Stromwärme. Beim Gleichstromlichtbogen muß nach Erreichung des stationären Endzustandes der Bogen selber in jedem Augenblick im Wärmegleichgewicht stehen mit der Umgebung. Es muß also die zugeführte Leistung in jedem Augenblick die Wärmeverluste decken. Diese werden der Hauptsache nach verursacht durch die Wärmeleitung in der Umgebung des Kraters und werden proportional S angenommen. Ist also e die Spannung am Lichtbogen, i die Stromstärke, W ein Proportionalitätsfaktor, dessen Größe hauptsächlich durch die Wärmeleitfähigkeit in der Umgebung des negativen Kraters bestimmt ist, so muß sein

$$e \cdot i = W \cdot S .$$

Mißt man T und F an einem und demselben Bogen bei den verschiedenen Leistungen, so kann man den Wert von W für diesen Bogen errechnen. Zeichnet man also die Leistungshyperbeln $e \cdot i = \text{konst}$, so läßt sich für denselben Bogen jeder von ihnen ein S-Strahl zuordnen. Bestimmt man andererseits

1) H. Th. Simon l. c.

durch Strom- und Spannungsmessung die statische Charakteristik des Bogens und verbindet einen ihrer Punkte mit dem Anfangspunkt, so erhält man einen S-Strahl. Der für ihn geltende Wert von S ist nach der Gleichung

$$S = \frac{e \cdot i}{W}$$

gegeben durch denjenigen von $e \cdot i$ auf der durch denselben Punkt der Charakteristik gehenden Leistungshyperbel. Verfährt man ebenso mit allen anderen Punkten der Charakteristik, so erhält man die gesamte Schar der S-Strahlen. Verändert man den Bogen, z. B. seine Länge oder die Dicke der Elektroden, so bleiben die S-Strahlen erhalten, und nur ihre Zuordnung zu den Leistungshyperbeln wird eine andere. Denn die Veränderung des Bogens bedingt eine andere Wärmeabfuhr, also ein anderes W in der Gleichung $e \cdot i = W \cdot S$.

Beim Wechselstromlichtbogen nun herrscht kein Wärmegleichgewicht. Hier wird nicht nur dauernd Wärme fortgeleitet, sondern es ändert sich auch der Wärmeinhalt eines jeden Raumteiles in der Umgebung des Kraters. Dieser Wärmeinhalt G wird wieder proportional S angenommen; er ist außerdem proportional der Dichte ϱ, der Wärmekapazität c und umgekehrt proportional der Wärmeleitfähigkeit k des Raumteiles, also wenn m ein Proportionalitätsfaktor

$$G = m \varrho \frac{c}{k} S.$$

Die Veränderung von G kann positiv oder negativ sein; in jedem Falle muß aber jetzt, außer den Wärmeverlusten, auch die Veränderung von G durch die zuzuführende Leistung gedeckt werden, also

$$e \cdot i = W \cdot S + \frac{dG}{dt} = W \cdot S + \frac{m \varrho c}{k} \frac{dS}{dt},$$

oder wenn

$$\frac{m \varrho c}{k} = M,$$

$$e \cdot i = W \cdot S + M \frac{dS}{dt}. \tag{6}$$

Kennt man $e \cdot i$ als Funktion der Zeit, so kann man diese Gleichung integrieren, und erhält so S als Funktion der Zeit. Man zeichnet ferner die Leistungshyperbeln und die S-Strahlen.

Setzt man für die in e und i auftretenden Konstanten sowie für W und M bestimmte Werte ein, so kann man die zu gleichen Zeiten gehörigen Werte von $e \cdot i$ und S errechnen. Verbindet man schließlich die Schnittpunkte der derartig einander zugeordneten $e \cdot i$- und S-Kurven, so erhält man diejenige dynamische Charakteristik, die den zugrunde gelegten Konstanten entspricht.

Simon hat die Rechnung durchgeführt für den Fall einwelliger Wechselströme, die Resultate eingehend diskutiert und gezeigt, daß sie in guter Übereinstimmung stehen mit der Erfahrung. Danach steigen die Zündzacken der Spannung um so höher empor, je größer W, je kleiner M, die Stromamplitude und die Frequenz.

In der eben beschriebenen Schaltung nun (Fig. 11) überlagern einander im Bogen 2 Ströme verschiedener Frequenz. Wir setzen näherungsweise die Leistung

$$(7) \quad e \cdot i = e_0 i_0 e^{-\delta t} (1 + \cos (\omega_1 - \omega_2) t) (1 - \cos (\omega_1 + \omega_2) t).$$

Diese Gleichung bringt in Übereinstimmung mit den Tatsachen zum Ausdruck, daß die Leistung stets positiv ist, daß sie einmal mit der Periode $(\omega_1 + \omega_2)$ auf- und abflutet, und daß sie außerdem Schwebungen bildet mit der Periode $(\omega_1 - \omega_2)$. Gleichung (7) würde sich ergeben, wenn man etwa

$$(8) \quad i = i_0 e^{-\delta t} (\sin \omega_1 t + \sin \omega_2 t) = 2 i_0 e^{-\delta t} \cos \frac{\omega_1 - \omega_2}{2} t \sin \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} t$$

und

$$(9) \quad e = e_0 (\sin \omega_1 t + \sin \omega_2 t) = 2 e_0 \cos \frac{\omega_1 - \omega_2}{2} t \sin \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} t$$

setzte. Nun zeigen zwar die Photographien, daß die Spannungskurve nicht sinusförmig ist, und daß ihre Amplitude sich keineswegs sinusförmig mit der Periode $(\omega_1 - \omega_2)/2$ ändert, daß diese im Gegenteil im Minimum der Stromschwebung anwächst und während der übrigen Zeit nahezu konstant bleibt. Da man aber die Spannungskurve durch eine Sinuskurve ersetzen kann, die den gleichen Flächeninhalt umschließt, so bleibt man, wie Simon gezeigt hat, in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung, wenn man sie in erster Annäherung als sinusförmig annimmt. Schreibt man dann ihrer Amplitude einen konstanten mittleren Wert zu und legt dafür die Grenzen, zwischen denen die Stromamplitude hin- und herwandert, um

so weiter auseinander, so kommt für die Leistung dasselbe Resultat heraus, wie es in der Gleichung (7) ausgedrückt ist, und wie es den Tatsachen entspricht.

Es bestehen somit die beiden Gleichungen

$$(6) \qquad e \cdot i = W \cdot S + M \frac{dS}{dt},$$

$$(7) \qquad e \cdot i = e_0 i_0 e^{-\delta t} (1 + \cos(\omega_1 - \omega_2) t)(1 - \cos(\omega_1 + \omega_2) t).$$

Die Integration ergibt

$$(10) \quad \begin{cases} S = S_0 e^{-\delta t} \{1 + \sin\varphi \sin((\omega_1 - \omega_2) t + \varphi) \\ \quad - \sin\psi \sin((\omega_1 + \omega_2) t + \psi) - \tfrac{1}{2} \sin\psi_1 \sin(2\omega_1 t + \psi_1) \\ \qquad - \tfrac{1}{2} \sin\psi_2 \sin(2\omega_2 t + \psi_2)\} + C e^{-\frac{W}{M} t}, \end{cases}$$

wo

$$S_0 = \frac{e_0 i_0}{W}, \quad \sin\varphi = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\frac{W}{M} - \delta}\right)^2}}, \quad \sin\psi = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\omega_1 + \omega_2}{\frac{W}{M} - \delta}\right)^2}},$$

$$\sin\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{2\omega_1}{\frac{W}{M} - \delta}\right)^2}}, \quad \sin\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{2\omega_2}{\frac{W}{M} - \delta}\right)^2}}.$$

In dem Klammerausdruck ist, wenn ω_1 und ω_2 nicht sehr verschieden voneinander sind, das zweite Glied so langsam veränderlich gegen die folgenden, daß es während des Verlaufes einer einzelnen Periode der Frequenzen ω_1 oder ω_2 als konstant, die übrigen Glieder aber als gleich schnell veränderlich angesehen werden können. Damit kann man für den Verlauf einer einzelnen Periode Gleichung (10) schreiben in der Form

$$(10a) \qquad S = S_0 e^{-\delta t}(1 + \text{konst} - a \sin(\omega t - \chi)) + C e^{-\frac{W}{M} t}.$$

Für einwellige ungedämpfte Wechselströme hatte Simon gefunden

$$(11) \qquad S = S_0 (1 - \sin\varphi \sin(2\omega t - \varphi)) + C e^{-\frac{W}{M} t}.$$

Diese Gleichung hat genau dieselbe Form wie Gleichung (10a). Es müssen somit die auftretenden Konstanten e_0, i_0, W, M, ω in beiden Gleichungen denselben Einfluß haben. Daß dies

tatsächlich der Fall ist, haben bereits die photographischen Aufnahmen bewiesen, bei denen beispielsweise i_0 und ω variiert wurde. Neu ist das Glied $\sin\varphi \sin\left((\omega_1 - \omega_2)\,t + \varphi\right)$. Es besagt, daß die Gestalt der Charakteristik sich periodisch ändert mit der Periode $(\omega_1 - \omega_2)$. Um den Einfluß dieses Gliedes kennen zu lernen, muß man für verschiedene Zeiten $(\omega_1 - \omega_2)\,t$ die Charakteristiken in der beschriebenen Weise konstruieren.

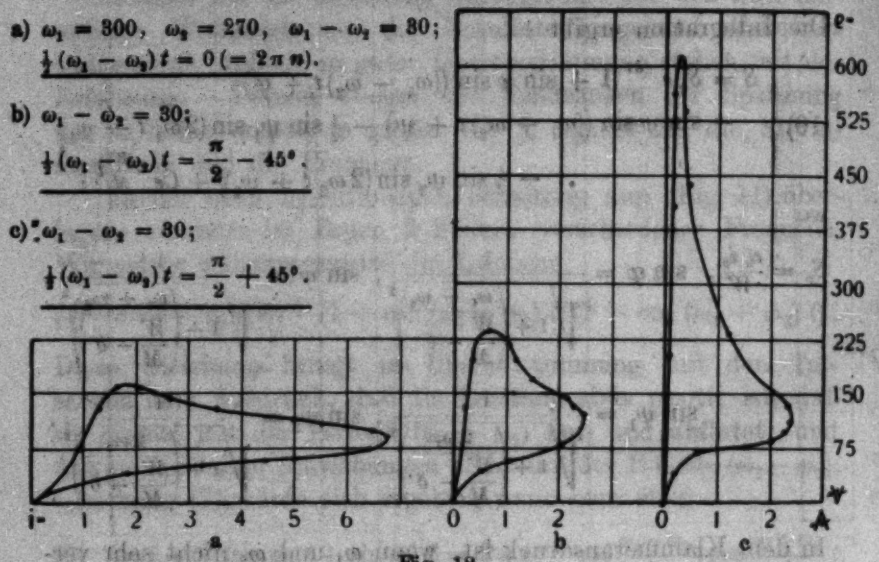


Fig. 12.

Solche Konstruktionen sind, für Zeiten nach dem Abklingen des Gliedes $e^{-\frac{W}{M}t}$, ausgeführt in den Figg. 12—14. Im Minimum der Schwebung,

$$\frac{\omega_1 - \omega_2}{2}\,t = \frac{\pi}{2}$$

werden $e \cdot i$ und S unendlich klein; daher lassen sich Kurven zeichnen nur für Zeiten vor oder nach dem Überschreiten des Minimums. In allen Figuren ist angenommen $e_0 = 80$, $i_0 = 2$, $W = 10$, also $S_0 = 16$, $W/M = 300$, $\omega_1 = 300$ und in Figg. 12 und 13 $e^{-\delta t} = 1$. In Fig. 12 ist ferner $\omega_2 = 270$, also $\omega_1 - \omega_2 = 30$. Hier bezieht sich die Kurve a) auf die Zeit

$$\frac{\omega_1 - \omega_2}{2}\,t = 0\,(= 2\pi n),$$

Kurve b) auf

$$\frac{\omega_1 - \omega_2}{2} t = \frac{\pi}{2} - 45^0.$$

und Kurve c) auf

$$\frac{\omega_1 - \omega_2}{2} t = \frac{\pi}{2} + 45^0.$$

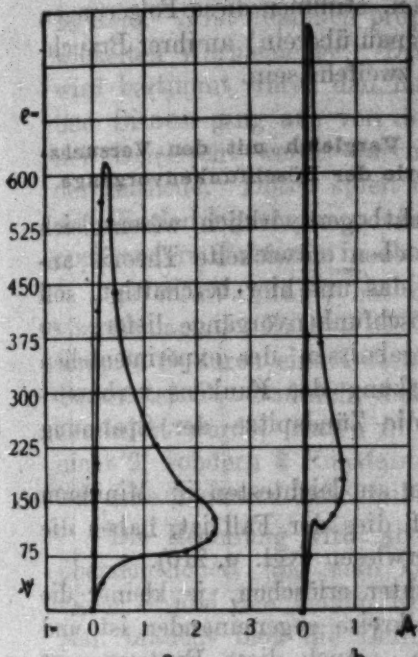


Fig. 13.

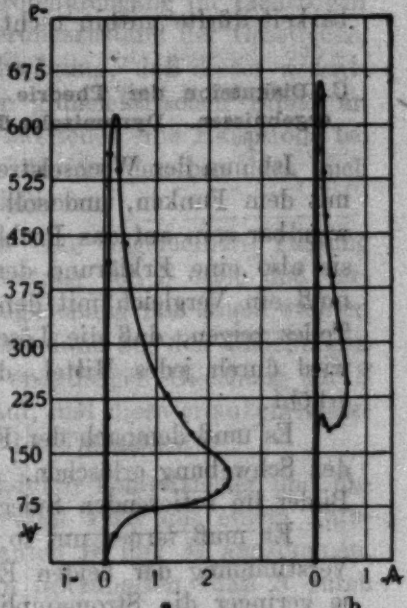


Fig. 14.

a) $\frac{\omega_1 - \omega_2}{2} t = \frac{\pi}{2} + 45^0$, $\omega_1 - \omega_2 = 30$, $t - (t)_{\pi/2} = 3$.

b) $\omega_1 - \omega_2 = 20$; $t - (t)_{\pi/2} = 3$:

$\left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{2} t = \frac{\pi}{2} + 30^0\right)$.

a) $\frac{\omega_1 - \omega_2}{2} t = \frac{\pi}{2} + 45^0$,

$\frac{e_0 i_0}{W} = 16$, $e^{-\delta t} = 1$.

b) $\frac{\omega_1 - \omega_2}{2} t = \frac{\pi}{2} + 45^0$,

$\frac{e_0 i_0}{W} = 16$, $e^{-\delta t} = \frac{1}{4}$.

Es steigt also die Zündspitze der Spannung vom Maximum der Schwebung bis zum Minimum; hinter dem Minimum ist sie höher als zu gleichen Zeiten vorher. In Fig. 13 ist für a) $\omega_1 - \omega_2 = 30$, für b) $\omega_1 - \omega_2 = 20$. Beide Kurven beziehen sich auf gleiche Zeiten nach Überschreiten des Schwebungsminimums: die Spitze ist um so höher, je geringer der Unter-

schied der beiden Frequenzen. Die beiden Kurven der Fig. 14 endlich beziehen sich auf gleiche Zeiten und gleiche Schwebungsfrequenzen; doch ist in a) $e^{-\delta t} = 1$, in b) $e^{-\delta t} = \frac{1}{8}$, also $S_0 \cdot e^{-\delta t} = 8$. Eine Abnahme der Stromamplitude infolge der Dämpfung bewirkt also gleichfalls Erhöhung der Zündspitze.

Wie die Photographien zeigen, stimmen diese Folgerungen der Theorie mit den Tatsachen genau überein; an ihrer Brauchbarkeit dürfte mithin nicht zu zweifeln sein.

C. Diskussion der Theorie und Vergleich mit den Versuchsergebnissen. Dynamische Theorie der Löschfunkenvorgänge.

Ist nun der Wechselstromlichtbogen wirklich wesensgleich mit dem Funken, und soll die eben entwickelte Theorie anwendbar sein auf das Problem, das uns hier beschäftigt, soll sie also eine Erklärung der Löschfunkenvorgänge liefern, so muß ein Vergleich mit den Ergebnissen des experimentellen Teiles zeigen, daß die Löschwirkung des Funkens verbessert wird durch jedes Mittel, das die Zündspitze der Spannung erhöht.

Es muß demnach der Funke am leichtesten im Minimum der Schwebung erlöschen. Daß dies der Fall ist, haben die Bilder im rotierenden Spiegel erwiesen (vgl. p. 210).

Er muß ferner um so leichter erlöschen, je kleiner die Verstimmung der beiden Einzelkreise gegeneinander ist und je geringer die Stromamplitude. Auch diese Forderung ist erfüllt. Denn bei hinreichend kleiner Verstimmung gelang es stets, den Funken bereits im ersten Schwebungsminimum zum Erlöschen zu bringen. Und zwar konnte diese Verstimmung um so größer genommen werden, je geringer die Stromamplitude war: hierbei kam es nicht darauf an, ob die Stromamplitude verringert wurde durch Verringerung der Funkenlänge oder des Gasdrucks, mithin des Entladungspotentials, oder dadurch, daß bei konstantem Entladungspotential die Selbstinduktion vergrößert und die Kapazität verkleinert wurde.

Ebenso konnte gezeigt werden, daß eine Verminderung der Frequenz die Löschwirkung begünstigt.

Es fragt sich also nur noch, ob auch eine Vergrößerung der in Gleichung (10) auftretenden Konstanten W und eine Verringerung von M die Löschwirkung verbessert. Um dies

zu untersuchen, müssen wir uns zunächst nach Möglichkeit Klarheit zu verschaffen suchen über ihre Bedeutung, sowie diejenige des Parameters S.

In seiner ersten Arbeit[1]) hatte Simon $S = T \cdot F$ gesetzt, wo T die Temperatur und F die Fläche des negativen Kraters. S ist demnach proportional der an der Kathode entwickelten Wärmemenge. Der Stromdurchgang im Lichtbogen wird bestimmt durch den Ionisierungszustand der Gasstrecke, und Simon ging aus von der Erwägung, daß dieser wesentlich beherrscht werde durch den glühelektrischen Effekt an der Kathode. Dieser spielt nun zweifellos eine Hauptrolle bei dem Entladungsvorgang, aber es dürften daneben doch auch noch andere Faktoren in Frage kommen.

K. W. Wagner[2]) hat daher eine allgemeinere Fassung vorgeschlagen. Er ließ die Bedeutung von S offen und verknüpfte S durch eine Differentialgleichung mit einem zweiten Parameter U. Dadurch, daß dieser dann aus den Gleichungen eliminiert wurde, traten in der endgültigen Gleichung für S nicht 2, sondern 3 Konstanten auf, und diese erlauben natürlich eine genauere Beschreibung der Tatsachen.

Die Rechnung wird aber dadurch komplizierter und unübersichtlicher, und man kann wohl auch mit einem Parameter S und den beiden Konstanten W und M auskommen. Man braucht bloß die Definition festzuhalten, daß S durch den Ionisierungszustand derartig bestimmt wird, daß in jedem Augenblick die Leitfähigkeit eine eindeutige Funktion von S ist. Die Form dieser Funktion läßt sich dann aus den für den Gleichstromlichtbogen geltenden Gleichungen $e \cdot i = W \cdot S$ und $e = a + b/i$ finden.

Der Stromdurchgang durch die Gasstrecke wird durch die Ionen und Elektronen besorgt. Wird nun der Ionisierungszustand in jedem Augenblick angegeben durch den Wert von S, so muß, der Herleitung unserer Gleichung (10) gemäß, W proportional sein dem Verlust an Ionen, M der Ionendichte in der Gasstrecke; und es fragt sich nur noch, wovon diese beiden Größen abhängen.

---

1) H. Th. Simon l. c.

2) K. W. Wagner, Der Lichtbogen als Wechselstromerzeuger. Göttinger Dissert. 1909.

Die Ionen und Elektronen entstehen der Hauptsache nach durch Stoßionisation, durch Zertrümmerung der Gasmolekeln beim Aufprall der aus der Kathode austretenden und der in der Gasstrecke neugebildeten Elektronen. Deren Anzahl wird, wenn wir zunächst den glühelektrischen Effekt heranziehen, wachsen mit der Temperatur der Kathode, also mit abnehmendem Produkt aus spezifischer Wärme c und Dichte ϱ, sowie mit abnehmender Wärmeleitfähigkeit k, ferner mit zunehmender glühelektrischer Wirksamkeit des Kathodenmaterials. Da nun im Bogen an örtlich eng begrenzten Stellen eine intensive Lichtentwicklung und Bestrahlung der negativ geladenen Kathode stattfindet, so dürfte sicher auch der lichtelektrische Effekt zur Elektronenemission beitragen. Demnach kommt noch in Betracht die lichtelektrische Empfindlichkeit des Materials; es wird also M wachsen bei Abnahme von k und $\varrho \cdot c$ und bei Zunahme der glühelektrischen und der lichtelektrischen Elektronenemission. Im Gase nun ist die Gelegenheit zur Zertrümmerung einer neutralen Molekel um so größer, je kleiner die Ionisierungsspannung s des Gases, sowie die mittlere freie Weglänge l, also auch je größer der Druck P. Endgültig ist also die Ionendichte M um so größer, je größer der Druck P, je kleiner die mittlere freie Weglänge l und die Ionisierungsspannung s des Gases und je größer die glühelektrische und die lichtelektrische Wirksamkeit, je kleiner die Wärmeleitfähigkeit k und das Produkt aus Dichte ϱ und spezifischer Wärme c des Elektrodenmaterials.

Verlust an Ionen tritt ein durch Verminderung der ionisierenden Elektronen infolge schneller Abkühlung der Kathode, durch Rekombination der Ionen und Elektronen im Gase, sowie durch Diffusion derselben in den Außenraum und Adsorption an die Elektroden. Demnach wächst W mit Zunahme des die Wärme fortleitenden Kathodenquerschnittes, der Wärmeleitfähigkeit k, des Kathodenmaterials sowie derjenigen des umgebenden Mediums, des Rekombinationskoeffizienten a, der Ionenbeweglichkeit v und des Diffusionskoeffizienten d der Ionen in dem Medium zwischen den Elektroden. Da a bei allen hier untersuchten Gasen ungefähr gleich groß ist, so scheidet es aus der Betrachtung aus, und es bleibt eine Zunahme des Ionenverlustes W bei Zunahme von k, v, d und des Querschnitts der Kathode.

Die Zündspitze der Spannungskurve wird um so höher, je größer W und je kleiner M, also um so höher, je kleiner die glühelektrische und die lichtelektrische Wirksamkeit, je größer der Querschnitt, die Wärmeleitfähigkeit, das Produkt aus Dichte und spezifischer Wärme des Elektrodenmaterials, ferner je größer die Wärmeleitfähigkeit, die mittlere freie Weglänge, die Ionisierungsspannung des Gases zwischen den Elektroden, sowie die Beweglichkeit und der Diffusionskoeffizient der Ionen in ihm und je kleiner der Druck. In der nachstehenden Tab. 11 sind für die im experimentellen Teil untersuchten Materialien einige Zahlenwerte dieser Konstanten zusammengestellt. Sie sind, wo nichts anderes bemerkt, den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen. v_+ bedeutet die Beweglichkeit der positiven Ionen, v_- diejenige der Elektronen; entsprechendes gilt für d_+ und d_-.

Tabelle 11.

	k	ϱ	c	s[1])	v_+	v_-	d_+	d_-	l
Luft	$5{,}5 \cdot 10^{-5}$				1,35	1,82	0,028	0,043	$963 \cdot 10^{-8}$
CO_2	$3{,}2 \cdot 10^{-5}$				0,8	0,9	0,023	0,026	$629 \cdot 10^{-8}$
N_2	$5{,}5 \cdot 10^{-5}$			7,5	1,27	1,84	0,0295	0,0414	$949 \cdot 10^{-8}$
H_2	$35 \cdot 10^{-5}$			11	6,1	7,6	0,123	0,190	$1780 \cdot 10^{-8}$
Mg	0,3760	1,75	0,25						
Ag	0,9628	10,5	0,055						

Bezüglich der lichtelektrischen Empfindlichkeit geben Elster und Geitel[2]) an, daß sich die Metalle in eine Reihe einordnen lassen gleich der Voltaschen Spannungsreihe, so zwar, daß die elektropositiven Metalle die stärkste Elektronenemission aufweisen. Und für die glühelektrische Wirksamkeit kommt, wie mir Hr. Prof. Debye zu erklären die Liebenswürdigkeit hatte, dieselbe Reihenfolge in Betracht.

Je höher nun die Zündspitze, also je größer W und je kleiner M, desto besser soll die Löschwirkung sein. Nun sind Wärmeleitfähigkeit k, Beweglichkeit v, Diffusionskoeffizient d der Ionen, mittlere freie Weglänge l ungefähr gleich groß in Luft, Kohlensäure und Stickstoff, erheblich größer in Wasser-

1) J. Frank u. E. Hertz, Verh. d. Deutschen Phys. Ges. 15. p. 34. 1913.

2) J. Elster u. H. Geitel, Ann. d. Phys. 43. p. 225. 1891.

stoff; auch die Ionisierungsspannung hat in Wasserstoff einen sehr hohen Wert. Die Versuche zeigten, daß in den drei ersten Gasen die Löschwirkung ungefähr gleich gut ist, in Wasserstoff sehr viel besser, und daß sie bei abnehmendem Druck in allen Gasen stark zunimmt. Ferner zeigen sich Elektroden aus Silber ungleich wirksamer als solche aus Magnesium. In Übereinstimmung damit ist die glühelektrische und die photoelektrische Elektronenemission des stark elektronegativen Silbers bedeutend geringer als diejenige des elektropositiven Magnesiums, während das Produkt $\varrho \cdot c$ aus Dichte und spezifischer Wärme und ebenso die Wärmeleitfähigkeit k größer ist beim Silber als beim Magnesium. Endlich war bei den dicken ebenen Elektroden die Löschwirkung bedeutend besser als bei den dünnen stabförmigen.

Daß sie bei unsymmetrischen Elektroden eine Mittelstellung einnahm zwischen derjenigen bei dicken und derjenigen bei dünnen Elektroden, ist hiernach selbstverständlich. Denn in diesem Falle ist ja abwechselnd während einer Periode der Entladung die dicke und während der nächsten Periode die dünne Elektrode Kathode. Welche von beiden mit dem negativen Pol der Influenzmaschine verbunden ist, spielt natürlich hierbei gar keine Rolle.

Ebenso selbstverständlich ist es, daß, wie Taege[1]) gefunden hat, die bei einem Elektrodenmaterial festgestellte Reihenfolge der Löschwirkung der Gase für alle anderen Elektrodenmaterialien dieselbe ist. Denn die Löschwirkung wird ja bestimmt durch eine Reihe physikalischer Konstanten des Gases wie des Elektrodenmaterials, und die ersteren sind von den letzteren völlig unabhängig, haben also denselben Wert, gleichgültig, aus welchem Material die Elektroden bestehen.

Die Frage nach der Löschwirkung des Funkens dürfte nach diesen Erörterungen als ausreichend geklärt gelten. Kurz zusammengefaßt läßt sich folgendes sagen:

Die oszillatorische Funkenentladung ist ein Wechselstromlichtbogen hoher Frequenz und folgt den Gesetzen der Lichtbogendynamik. Sie erzeugt als gegenelektromotorische Kraft eine Spannung, die danach strebt, jedesmal unmittelbar nach der Stromumkehr zu einer, je nach den Versuchs-

1) E. Taege l. c.

bedingungen mehr oder minder hohen und steilen Zündspitze anzuwachsen. Ist die Summe aller im Entladungskreise im gleichen Augenblick wirksamen elektromotorischen Kräfte kleiner und wächst sie langsamer an, als diese Zündspitze, so muß der Funke erlöschen. Dieses Erlöschen tritt demnach um so leichter ein einerseits, je geringer die Amplitude im Entladungskreise, andererseits, je steiler und höher die Zündspitze der Funkenspannung.

Besonders günstig liegen die Verhältnisse, wenn sich im Funken zwei Schwingungen verschiedener Frequenz und gleicher Amplitude überlagern, so zu Schwebungen Anlaß gebend. Es erfolgt dann das Erlöschen vorzugsweise im Minimum der Schwebung, da hier die Amplituden längere Zeit sehr klein sind, um so länger, je geringer die Differenz der beiden Frequenzen, kurz die Verstimmung, und um so kleiner, je kleiner die Anfangsamplitude war und je größer die Dämpfung. Macht man also die Verstimmung hinreichend klein, so läßt es sich erreichen, daß der Funke bereits im ersten Minimum erlischt; man hat dann die sogenannte „reine Löschwirkung". Die Zündspitze der Funkenspannung andererseits steigt um so höher empor, je geringer die Stromamplitude, also auch wieder je geringer die Verstimmung. Verringerung der Verstimmung übt also in doppelter Hinsicht einen günstigen Einfluß auf die Löschwirkung aus, indem sie zunächst die Amplituden der Schwingungen längere Zeit sehr niedrig hält und außerdem eben hierdurch die Zündspitze der Funkenspannung erhöht.

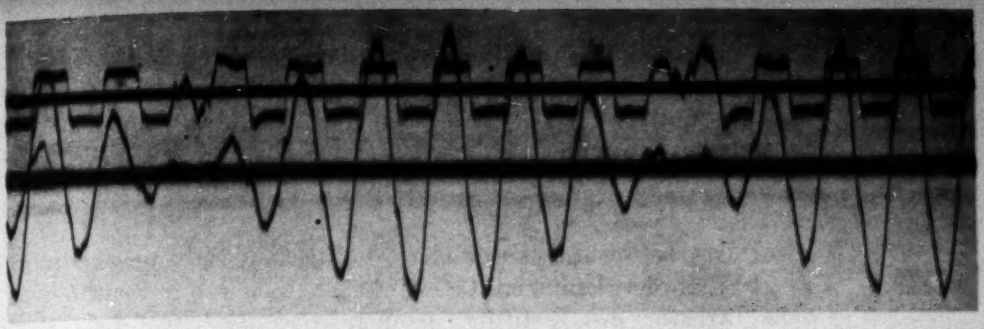
Die Dynamik des Lichtbogens zeigt ferner, daß diese Zündspitze um so höher ansteigt, je geringer die Stromamplitude und die Frequenz der Schwingungen, je größer die Wärmeleitfähigkeit, der Querschnitt, sowie das Produkt aus Dichte und spezifischer Wärme der Elektroden und je geringer deren lichtelektrische und glühelektrische Wirksamkeit, je geringer ferner der Druck des Gases zwischen den Elektroden und je größer seine Wärmeleitfähigkeit und seine Ionisierungsspannung, sowie die Beweglichkeit, der Rekombinationskoeffizient und der Diffusionskoeffizient elektrischer Teilchen in diesem Gase. Je besser alle diese Bedingungen erfüllt sind, desto besser ist die Löschwirkung des Funkens, desto größer kann diejenige Verstimmung sein, bei der noch reine Lösch-

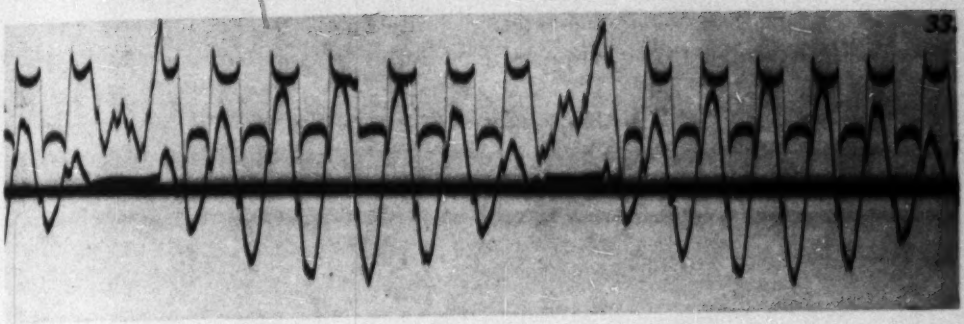
wirkung auftritt, d. h. Erlöschen des Funkens im ersten Schwebungsminimum.

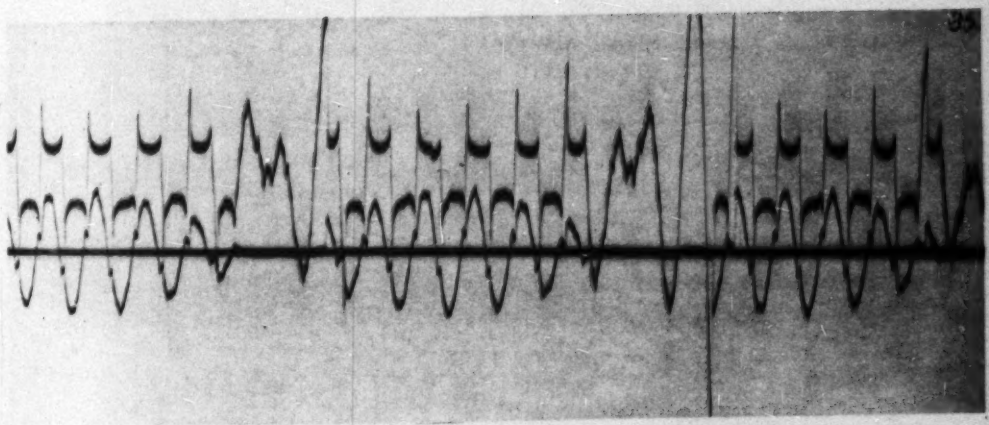
Die Arbeit wurde ausgeführt im Institut für angewandte Elektrizität der Universität Göttingen. Es sei mir gestattet, dem Direktor des Instituts, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Geheimrat Prof. Dr. H. Th. Simon auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen für die Anregung zu derselben, sowie das stetige fördernde Interesse und die vielfache Belehrung, die er mir in ihrem Verlauf zuteil werden ließ.

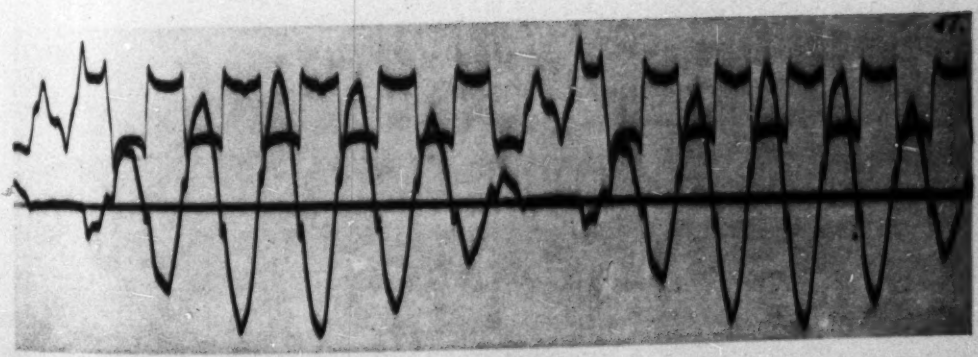
(Eingegangen 6. Dezember 1917.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.







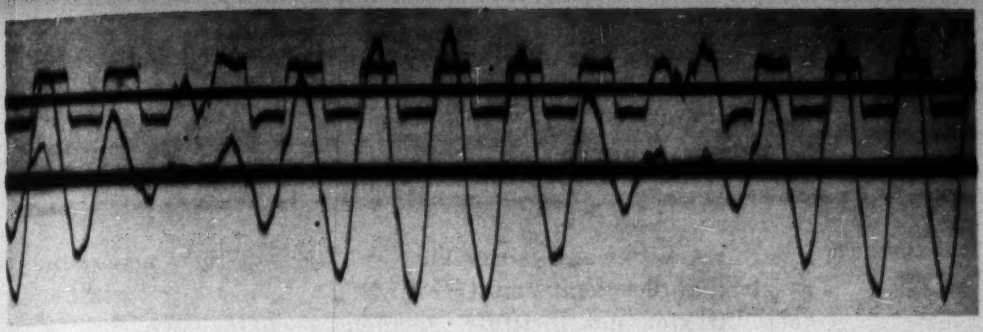


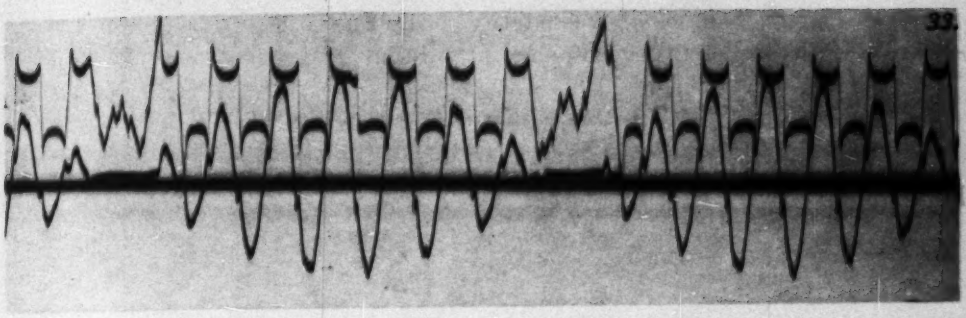
wirkung auftritt, d. h. Erlöschen des Funkens im ersten Schwebungsminimum.

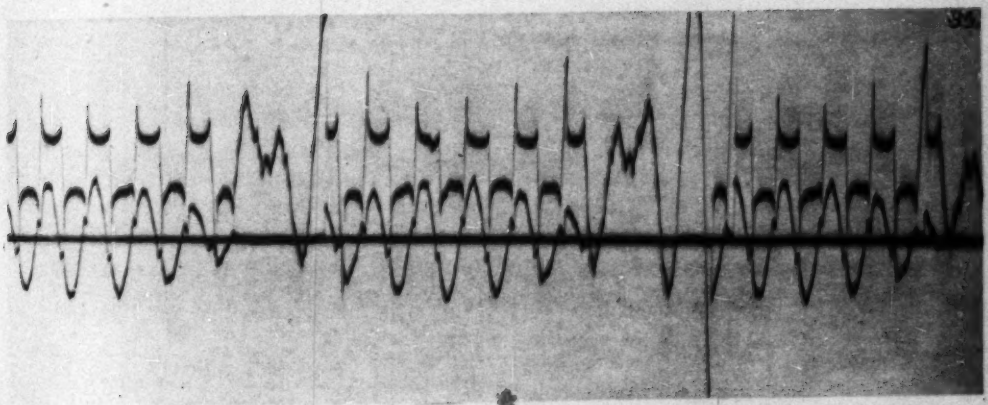
Die Arbeit wurde ausgeführt im Institut für angewandte Elektrizität der Universität Göttingen. Es sei mir gestattet, dem Direktor des Instituts, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Geheimrat Prof. Dr. H. Th. Simon auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen für die Anregung zu derselben, sowie das stetige fördernde Interesse und die vielfache Belehrung, die er mir in ihrem Verlauf zuteil werden ließ.

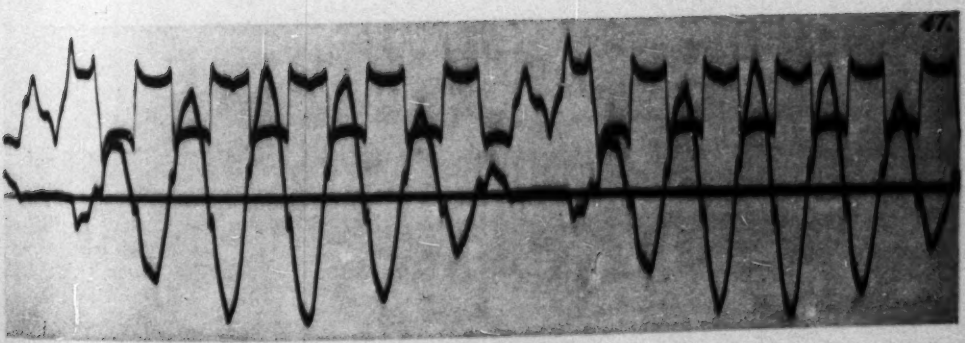
(Eingegangen 6. Dezember 1917.)

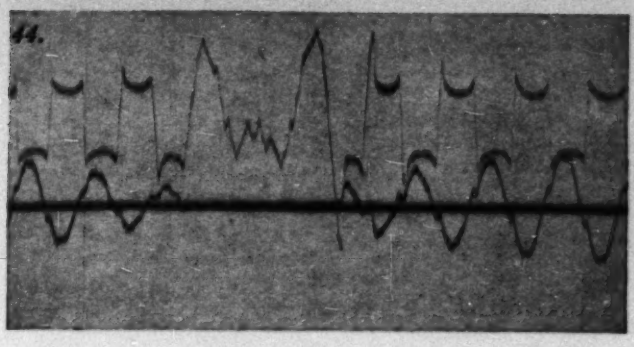
Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.



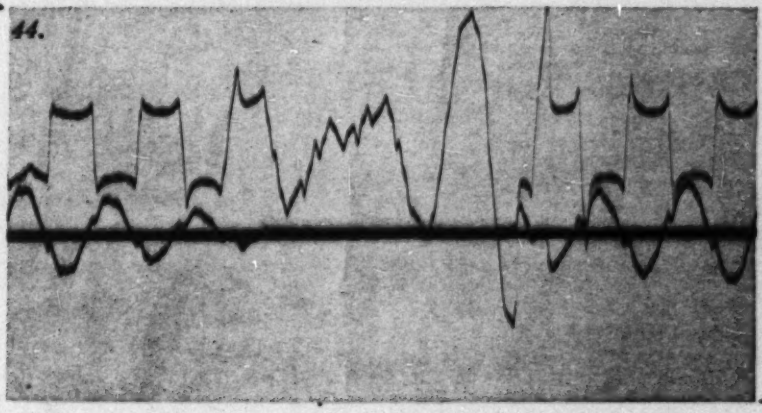

33.


35.


37.

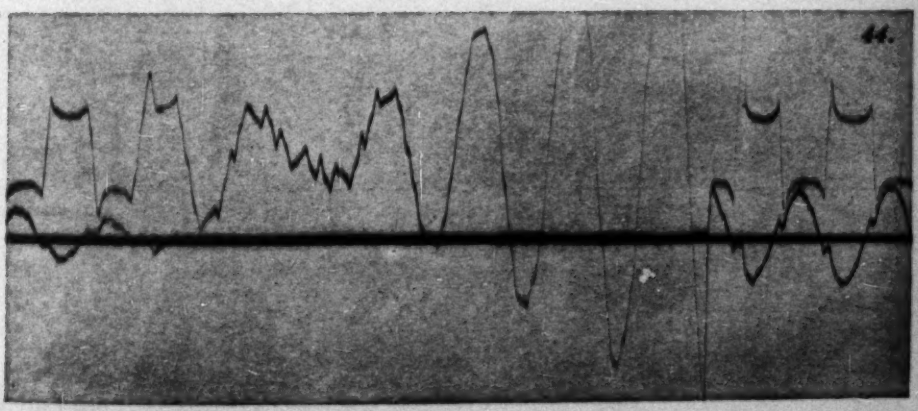


Hier fehlen 3 Schwebungs-



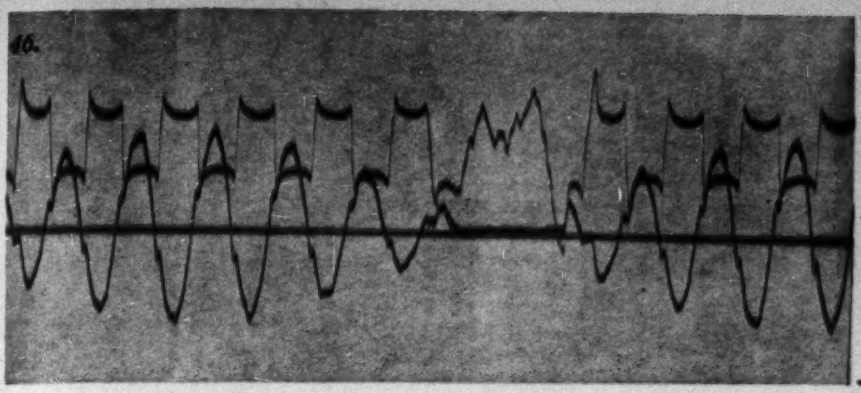
...ioden

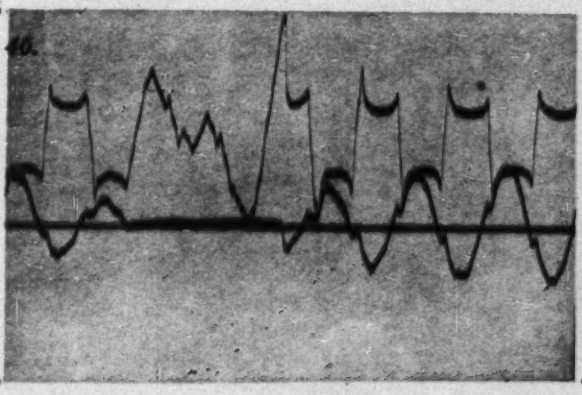
Hier fehlt 1 Schwebungs-

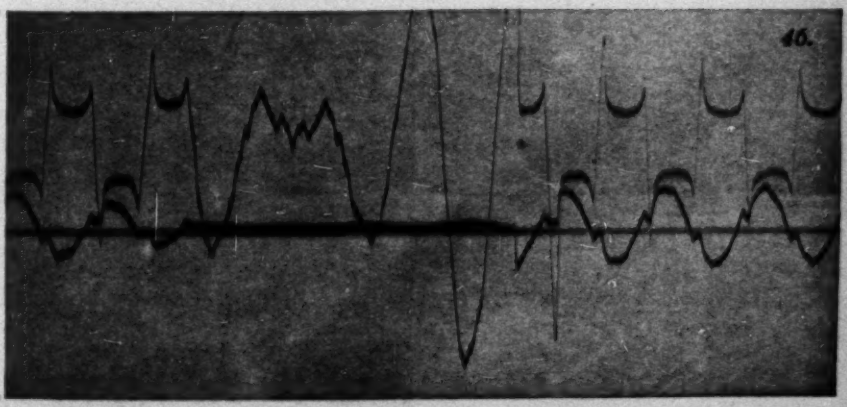


...iode

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY


16.
Hier fehlen
2 Schwebun


16.
perioden
Hier fehlen
3 Schwebungs-


16.
perioden

Seite
1. G. Bakker. Die Dichte und Steighöhe der Kapillarschicht einer Flüssigkeit in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf . . . 243
2. Hans Sattinger. Über die Äquipotentialflächen in der positiven Lichtsäule des Glimmstromes 286
3. Th. Wereide. Maxwells Gleichungen und die Atomstrahlung 328

Die Redaktion der Annalen wird von den unterzeichneten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: Würzburg, Pleicherring 6.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für die verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung der ersten Korrekturbogen an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

1917. № 20.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 54.

1. *Die Dicke und Struktur der Kapillarschicht einer Flüssigkeit in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf;*

von G. Bakker.

§ 1. Vorbemerkung.

Die Theorie der Kapillarität von Laplace, die wir zu den schönsten Errungenschaften der Wissenschaft rechnen können, welche wir dem großen Mathematiker verdanken, ist durch Gauss auf meisterhafte Weise vervollständigt worden. Laplace und Gauss setzen für die Kräfte zwischen den Flüssigkeitselementen eine Potentialfunktion voraus, und Gauss findet, daß der von den Molekularwirkungen der Flüssigkeit auf sich selbst herrührende Teil der potentiellen Energie in zwei Teile zerfällt, deren einer dem Volumen, deren zweiter der Oberfläche der Flüssigkeit proportional ist. Irrigerweise hat nun aber Gauss den Intensitätsfaktor des letzten Teiles dieser Energie als die Oberflächenspannung betrachtet. Für die weitere Ausbildung der Theorie der Kapillarität ist es aber genügend, ohne weiteres eine Proportionalität zwischen Energie und Oberfläche anzunehmen, so daß die *Bedeutung* des Intensitätsfaktors nicht weiter mathematisch begründet zu werden braucht. Da nun das Experiment diesen Proportionalfaktor als die Oberflächenspannung kennen lehrt, so ist es begreiflich, daß die Theorie im Einklang bleibt mit den Daten des Experiments, falls nur der besagte Proportionalfaktor als die Oberflächenspannung eingeführt wird. *Die sogenannte Kapillarenergie ist aber in Wirklichkeit ganz etwas anderes als die durch Gauss betrachtete potentielle Energie der molekularen Attraktionskräfte.* Sie ist eine Größe derselben Natur, wie z. B. die äußerliche Arbeit bei der Ausdehnung eines Körpers oder bei der Verdampfung; d. h. sie ist *eine freie Energie.* Steht ein Körper unter dem Einflusse eines gleichmäßigen Druckes p, so

ist bekanntlich diese freie Energie gegeben durch das Integral:

$$-\int p\,dv.$$

Sind v_1 und v_2 die spezifischen Volumina der Flüssigkeit bzw. des Dampfes, und bedeutet p_N den Dampfdruck, so ist die Änderung (Verminderung) der freien Energie bei der Verdampfung gegeben durch den Ausdruck:

$$p_N(v_2 - v_1)$$

usw.

Ebenso ist es nun bei der Änderung der Oberfläche der Kapillarschicht. Bedeutet $\bar{p}_T$ den mittleren (hydrostatischen) Druck in der Richtung *parallel der Oberfläche* der Kapillarschicht, und ist ζ ihre Dicke, so ist die Zunahme der freien Energie bei der Vergrößerung der Oberfläche *um eine Einheit* gegeben durch den Ausdruck:

$$-\bar{p}_T\zeta.$$ [1])

Bei der Bildung der Kapillarschicht aus den homogenen Phasen (Flüssigkeit und Dampf) ohne Volumänderung ist aber andererseits eine Quantität freie Energie:

$$-p_N\zeta$$

verloren gegangen. Es findet also im ganzen eine Zunahme der freien Energie statt, die gegeben ist durch den Ausdruck:

$$(p_N - \bar{p}_T)\zeta.$$

Stellen wir deshalb die Kapillarenergie (numerisch = Oberflächenspannung) durch H dar, so ist:

(1) $$H = (p_N - \bar{p}_T)\zeta.$$

Früher habe ich diesen Ausdruck für die Oberflächenspannung auf eine andere, auch elementare Weise wie folgt abgeleitet.[2])

Denken wir uns zwei Streifen aus einem leichten, festen Stoffe verfertigt. Verbinden wir diese Streifen durch eine Flüssigkeitslamelle, und sei Fig. 1 ein Durchschnitt normal auf die Oberfläche der Lamelle und auf die Streifen. In der Fig. 1 ist also AB die Dicke der Lamelle. [Die Breite wählen

1) Pro Einheit der Oberfläche ist nämlich ζ numerisch das Volumen.

2) G. Bakker, Ann. d. Phys. 14. p. 611. 1904 und Zeitschr. f. physik. Chemie 88 (4). p. 482. 1900).

wir gleich Eins. (Diese Breite Eins kommt also senkrecht auf die Oberfläche des Papiers.) Die beiden Streifen, verbunden durch die Flüssigkeitslamelle, können als System für sich nicht im Gleichgewicht sein. Wir müssen auf die Streifen gleiche Kräfte nach außen einwirken lassen, und dann sind diese Kräfte, als eine zweifache Kraft, gleich und entgegengesetzt der zweifachen Oberflächenspannung.[1]) Betrachten wir den Teil $ABDD'C'CA$ als ein System für sich. Die vertikalen Komponenten des äußeren Druckes auf Ap und Br sind entgegengesetzt gleich, und das ist auch der

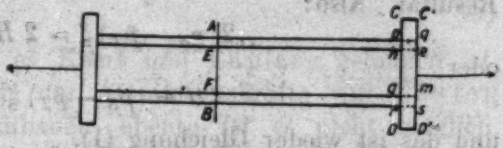


Fig. 1.

Fall bei den horizontalen Komponenten des äußeren Druckes gegen pC, rD einerseits und $C'q$, $D's$ andererseits. Wir haben also nur die Wirkung der Flüssigkeit links von AB und den Außendruck gegen den Flächenteil qS in Betracht zu ziehen. Die Wirkung der Flüssigkeit links von AB zerfällt wieder in zwei Teile. Wir konstruieren nämlich zwei Ebenen, den Oberflächen der Lamelle parallel, in Abständen gleich der Dicke der Kapillarschicht. Es seien diese Ebenen Eh und Fg. Die Wirkung gegen EF ist der hydrostatische Druck, welcher dem Außendrucke gleich ist. Die Wirkungen gegen EF und em sind daher im Gleichgewicht. Nennen wir den hydrostatischen Druck in der Kapillarschicht *parallel der Oberfläche* p_T (pro Flächeneinheit[2]), so ist die Wirkung, als ein Flächenintegral über AE berechnet, gleich:

$$\int_1^2 p_T \, dh;$$

oder, bedeutet $\bar{p}_T$ einen Mittelwert und ζ die Dicke der Kapillarschicht, so wird der Ausdruck:

$$\bar{p}_T \zeta.$$

1) Wir denken nämlich daß die Streifen durch Schnuren links und rechts an den Wänden des Gefäßes befestigt sind. Diese Schnuren sind durch die horizontalen Strecken links und rechts in der Figur außerhalb der Streifen abgebildet. Die Spannung in jeder Schnur ist nun das zweifache der Oberflächenspannung.

2) Diese Flächeneinheit ist also senkrecht auf die Grenzflächen der Kapillarschicht.

Befindet sich unsere Lamelle in einem Gefäß, das weiter nichts als den reinen Dampf der Flüssigkeit enthält, so ist der Druck gegen qe gegeben durch:

$$p_N \zeta.$$

Die Differenz der (horizontalen) Wirkungen gegen qe und AE ist deshalb:

$$(p_N - \bar{p}_T)\zeta.$$

Eine ähnliche Betrachtung für ms und FB gibt dasselbe Resultat. Also:

$$2(p_N - \bar{p}_T)\zeta = 2H,$$

oder

$$H = (p_N - \bar{p}_T)\zeta$$

und das ist wieder Gleichung (1).

Diese letzte Ableitung der Gleichung (1), welche ich zuerst publizierte in der Zeitschr. f. physik. Chemie [1]), gibt Dr. Karl Jellinek in seiner umfassenden Arbeit: Lehrbuch der physikalischen Chemie. 2. Bd. p. 233. Statt einen Durchschnitt der Lamelle zu zeichnen, benutzt er eine Raumfigur (Fig. 58).[2]) Im wesentlichen ist aber der Beweis derselbe wie bei mir. Obige Ableitungen für die Relation (1) lehren unsgleichzeitig, worin die Lücke der klassischen Theorie von Laplace und Gauss besteht: Gauss betrachtet nur die *Attraktionskräfte der Kohäsion* und sieht nun die bezügliche Energie statt die *freie* Energie als maßgebend an. Die Theorie von Laplace ist nach derselben Seite hin unvollständig. Daß man mit Attraktionskräften allein nicht auskommt, sehen wir auf folgende Weise vielleicht am besten. Betrachten wir (Fig. 2) ein Gefäß ganz und gar gefüllt mit Flüssigkeit. $ABCD$ stellt ein Säulchen der Flüssigkeit dar, bei CD anstoßend an der Gefäßwand. Bei CD wirkt also von rechts nach links der äußere Druck p; wenn nun zwischen den Molekeln *nur Attraktionskräfte* wirksam wären, so war die Resultante der

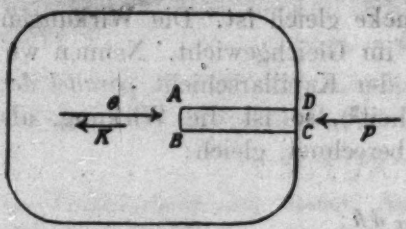


Fig. 2.

1) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chemie **32**. p. 482. 1900.

2) Der Einfachheit halber läßt er den Meniskus weg, wie ich hier getan habe, im Gegensatz zu meiner ursprünglichen Darstellung.

Kräfte der Molekeln links von AB auf das Säulchen einzig und allein die Kohäsion K von rechts nach links. Die Bedingung für das Gleichgewicht forderte also:

$$K + p = 0 \quad \text{oder} \quad K = -p \,.$$

Da nun K den sogenannten Molekulardruck von Laplace darstellt, würde man also haben:

$$p = -\frac{a}{v^2}$$

und das ist absurd.

Ebenso wenig als es Kant und Laplace gelungen ist, ausschließlich mit Hilfe der Attraktionskräfte von Newton eine Kosmogonie aufzubauen, ebenso ist es nicht möglich, eine vollständige Theorie der Flüssigkeit und Kapillarität zu schaffen, ausschließlich mit Hilfe von *Attraktions*kräften. Es war das Verdienst von Arrhenius als Antagonist der Newtonschen Attraktionskraft die abstoßende Kraft des Strahlungsdruckes in der Kosmogonie eingeführt zu haben. Eine *vollständige* Theorie der Flüssigkeit und Kapillarität fordert ebenso solch eine Kraft. In einer Theorie, wo die Molekeln als elatische Kugeln angesehen werden, die gegeneinander prallen, ist diese Kraft bekanntlich der kinetische Druck. Die Natur dieser Kräfte ist aber noch wenig aufgeklärt. Im allgemeinen nimmt man an, daß die Radii der Stoßsphäre größer sind als die Diameter der Molekeln selbst, und da die kinetische Theorie nur die Radii der Stoßsphäre kennen lehrt, wissen wir durch diese Theorie wenig von den Abmessungen der Molekeln selbst.

Den Antagonisten der Attraktionskräfte des klassischen Agens habe ich den thermischen Druck genannt, weil er sich rasch ändert mit der Temperatur, und ich habe diese Kraft immer durch den Buchstaben Θ angedeutet.[1]) In Fig. 2 wirkt diese Kraft selbstverständlich von links nach rechts, und die Bedingung für das Gleichgewicht fordert also:

$$K + p = \Theta \quad \text{oder} \quad p = \Theta - K \,. \tag{2}$$

In der van der Waalsschen Theorie z. B. ist Θ gegeben durch den Ausdruck:

$$\frac{RT}{v - b}$$

1) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chemie 12. p. 280. 1893.

und da K den Molekulardruck oder die Kohäsion von Laplace:

$$\frac{a}{v^2}$$

darstellt, finden wir in (2) die bekannte Zustandsgleichung von van der Waals:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

wieder. Selbstverständlich ist aber diese einfache Ableitung für den Zusammenhang zwischen Druck (p) und Volum (v) allein richtig für die *homogene* Phase, d. h. im *Innern* der Flüssigkeit oder des Dampfes. Schon oben fanden wir nämlich, daß für einen Punkt in der Kapillarschicht der Druck von der Richtung abhängig ist. Man erhält in diesem Falle für p_N und p_T sogar zwei verschiedene Zustandsgleichungen.[1])

Weshalb die klassischen Theorien keinen Widerspruch hervorgebracht haben, zeigte ich schon früher.[2])

§ 2. Potentialfunktion der Attraktionskräfte.

Die Molekularkräfte wirken merkbar nur auf unmeßbare kleine Abstände. Das hat Anlaß gegeben zur Einführung des sogenannten Radius der Wirkungssphäre molekularer Attraktionskräfte. Die Einführung dieser Größe dient im wesentlichen dazu, die Berechnung dieser Kräfte zu vereinfachen; es kommt darauf an, daß man die Attraktion zwischen Körperteilen auf meßbare Abstände vernachlässigt. Von einem streng wissenschaftlichen Standpunkte aus ist die Einführung solch einer Größe im Widerspruch mit der allgemeinen Schwere. Wenn man nämlich experimentieren könnte mit Gefäßen und Kapillaren, deren Wanddicke von der Größenordnung des Monddurchmessers wäre, so wäre z. B. die kapillare Aufsteigung nicht mehr unabhängig von der Wanddicke der Kapillare. Da aber alle unsere Gefäße Dimensionen haben, welche klein sind gegen den Durchmesser eines Himmelskörpers, und andererseits die übrigen Körper in- und außerhalb des Laboratoriums genügend weit von der Flüssigkeit, mit der wir experimentieren, entfernt sind, können wir die Newtonschen Kräfte vernachlässigen. Wenn nun Laplace

1) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chemie 59. p. 230. 1907.
2) Vgl. G. Bakker, Ann. d. Phys. 17. p. 480. 1905.

in seiner Theorie der Kapillarität die Anziehung im Abstande r zwischen zwei Masseeinheiten durch $f(r)$ bezeichnet, so geht, wie Gauss bemerkt[1]), aus der zweiten Abhandlung: „Supplément à la théorie de l'action capillaire" nämlich hervor, daß Laplace stillschweigend unter $f(r)$ nicht die *gesamte Anziehung*, sondern nur den Teil verstanden hat, der zu der gewöhnlichen Anziehung hinzutritt. Laplace bemerkt, daß er sich $f(r)$ nach Art einer Exponentialfunktion $e^{-\frac{r}{\lambda}}$ vorstellt, worin λ eine sehr kleine Länge bedeutet. Eine derartige Funktion ist auch die, wobei die Potentialfunktion gegeben ist durch die Formel:

$$-f\frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r}, \tag{3}$$

wo wieder λ eine ganz kleine Strecke bedeutet. Diese Funktion ist durch C. Neumann[2]) eingehend studiert; wenn man voraussetzt, daß der thermische Druck in einem Punkte der Kapillarschicht denselben Wert hat wie für eine *homogene* Phase von derselben Dichte wie im betrachteten Punkte und wenn die Isotherme zwischen den Sättigungspunkten die einfach wellenförmige Gestalt nach James Thomson hat, zeigte van der Waals, daß bei Benutzung dieser Funktion der Gradient der Dichte in der Kapillarschicht niemals unendlich wird. Bakker bewies, daß sie die *einzige* Funktion ist, wofür die Attraktion zwischen zwei homogenen Kugeln eine stetig abnehmende Funktion des Abstandes zwischen ihren Zentren ist[3]) und daß unter Benutzung dieser Funktion die Kohäsionen zwischen den Teilen des klassischen Mediums von Laplace auf ähnliche Weise wie die Tensionen des elektromagnetischen Mediums von Maxwell durch Oberflächenintegralen dargestellt werden können. Fügen wir hierzu eine vierte bewiesene Eigenschaft hinzu[4]), so haben wir für die Potential-

1) Allgemeine Grundlagen einer Theorie der Gestalt von Flüssigkeiten von Carl Friedrich Gauss. Übersetzt von Rudolf H. Weber. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften.

2) Allgemeine Untersuchungen über das Newtonsche Prinzip der Fernwirkungen usw. von Dr. C. Neumann.

3) Verhandelingen der Koninkl. Akademie van Wetenschappen. Amsterdam, Nov. 1899.

4) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chemie 89. p. 9—11. 1914.

funktion:

$$-f\frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r} \tag{3}$$

folgende Eigenschaften:

1. Van der Waals. Unter gewissen Voraussetzungen über den thermischen Druck und die Gestalt der theoretischen Isotherm ist bei Benutzung der obigen Potentialfunktion der Gradient der Dichte in einem Punkt der Kapillarschicht niemals unendlich.

2. Bakker. Sie ist die *einzige* Funktion, wofür die Attraktion einer homogenen Kugel auf einen äußeren Massepunkt eine stetig abnehmende Funktion des Abstandes zwischen Massepunkt und Kugelzentrum ist.

3. Die Kohäsionen können ähnlich wie für das Medium in der Maxwellschen Theorie der Elektrizität und des Magnetismus durch Oberflächenintegrale angegeben werden.

4. Die Koeffizienten der Ausdrücke für die Kohäsion des homogenen Agens nach Laplace, Gauss und Poisson erhalten in diesen drei Theorien denselben Wert.

Alle diese Eigenschaften machen die Potentialfunktion (3) besonders brauchbar in einer Theorie der Kapillarität. Ebenso wie in vorhergehenden Arbeiten, wollen wir die Funktion (3) also wieder als Potentialfunktion der Attraktionskräfte des stetigen Agens ansehen.

§ 3. Eine Formel für die Dicke der Kapillarschicht.

Bei Benutzung der oben genannten Potentialfunktion habe ich als Ausdruck für die Größenordnung der Dicke ζ der Kapillarschicht erhalten:

$$\zeta = \frac{6}{5\pi f}\,\frac{a^2(\varrho_1-\varrho_2)^2}{H}\,.$$ [1])

Hierbei ist a der Koeffizient des Laplaceschen Ausdruckes des Molekulardruckes, ϱ_1 und ϱ_2 sind die Dichten der Flüssigkeit und des Dampfes, während H die Oberflächenspannung darstellt. Bei Benutzung der Potentialfunktion (3) wird weiter:

$$a = 2\pi f \lambda^2$$

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 15. p. 550. 1904.

und unser Ausdruck für die Dicke ζ wird:

$$\zeta = \frac{12\,\lambda^2}{5}\,\frac{a\,(\varrho_1 - \varrho_2)^2}{H}\,. \tag{4}$$

Es bleibt also noch übrig, den Wert von ζ/λ zu bestimmen; wir können nachher λ eliminieren. Hierzu gehen wir aus von dem Ausdruck für die Oberflächenspannung:

$$H = \pi f \lambda^2 (\varrho_1 - \varrho_2) \int_0^{\zeta} (h - \zeta - \lambda)\, e^{\frac{h-\zeta}{\lambda}}\, \frac{d\varrho}{dh}\, dh, \tag{5}$$

die ich bei Benutzung von (3) abgeleitet habe.[1])

λ ist eine Strecke, die bestimmt ist durch den Radius der Attraktionssphäre, und ist die Konstante in (3). In (5) müssen wir ζ/λ nun so groß wählen, daß für noch größere Werte von ζ/λ der Wert von H nach (5) sich nicht mehr nennenswert ändert. Da nun an der Grenze der Kapillarschicht der Gradient $d\varrho/dh$ den Wert Null hat, ändert der Mittelwert von $d\varrho/dh$ sich nicht nennenswert, wenn wir ζ in der Nähe ihres richtigen Wertes etwas vergrößern. Ist $\overline{d\varrho/dh}$ ein Mittelwert, so läßt sich (5) schreiben:

$$H = \pi f \lambda^3 (\varrho_1 - \varrho_2) \left\{ 2\lambda - (2\lambda + \zeta)\, e^{-\frac{\zeta}{\lambda}} \right\} \left[-\overline{\frac{d\varrho}{dh}} \right]. \tag{5a}$$

Wir berechnen also den Ausdruck:

$$2\lambda - (2\lambda + \zeta)\, e^{-\frac{\zeta}{\lambda}}$$

für $\zeta = 5\lambda$, 6λ, 7λ bzw. 8λ und finden die Werte:

$$1{,}94\,\lambda,\ 1{,}980\,\lambda,\ 1{,}992\,\lambda \text{ bzw. } 1{,}996\,\lambda\ .$$

Da der Wert $\overline{d\varrho/dh}$ ein wenig (übrigens sehr wenig) abnimmt mit Zunahme von ζ, können wir also praktisch $\zeta = 6\,\lambda$ bis $6{,}5\,\lambda$ nehmen.

Wenn wir also setzen:

$$\zeta = 6{,}5\,\lambda\,,$$

sind wir gewiß nicht weit von der Wahrheit entfernt.

In einer vorhergehenden Arbeit[2]) fand ich schon: $\zeta > 5\,\lambda$ und setzte ich:

$$\zeta = 6\,\lambda\,.$$

---

1) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chemie **86**. p. 692. 1901.
2) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chemie **86**. p. 145. 1913.

Man findet durch Substitution in (4):

$$\zeta = \frac{15\,H}{a\,(\varrho_1 - \varrho_2)^2}\,.$$

Mit $\zeta = 6{,}5\,\lambda$ finden wir:

$$\zeta = \frac{17\,H}{a\,(\varrho_1 - \varrho_2)^2}\,.$$

Die Dicke einer Kapillarschicht ist aber keine Größe wie eine Wellenlänge des Lichtes bestimmter Farbe. Wir tun darum am besten, zu schließen, daß der Koeffizient in dem Zähler des Ausdruckes für λ etwa zwischen 15 und 17 gelegen ist.

Ist γ eine Konstante, so schreiben wir deshalb:

$$\zeta = \gamma \frac{H}{a\,(\varrho_1 - \varrho_2)^2}\,, \tag{6}$$

wo nun γ zwischen 15 und 17 liegt.

§ 4. Anwendung der Thermodynamik.

Ist ε die Energie der Kapillarschicht pro *Einheit der Masse* und sind ε_1 und ε_2 die Energie der Flüssigkeit bzw. des Dampfes, so setzen wir:

$$\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_1} = q\,.$$

Wenn S die Oberfläche der Kapillarschicht pro *Einheit der Masse* darstellt, so ist:

$$\varepsilon_2 - \varepsilon = \frac{v_2}{v_1 + v_2}\,r_i - \left(H - T\frac{dH}{dt}\right)S$$

und

$$\varepsilon - \varepsilon_1 = \frac{v_1}{v_1 + v_2}\,r_i + \left(H - T\frac{dH}{dt}\right)S$$

vgl. Ann. d. Phys. 48. p. 787 u. 788. 1915.

Die letzte Gleichung ist im wesentlichen Gleichung (26b) der Ann. d. Phys. 17. p. 491. 1905. Nun haben wir die Grenzflächen der Kapillarschicht so gelegt, daß die mittlere Dichte der Kapillarschicht der halben Summe der Dichten von Flüssigkeit und Dampf wird. (Vgl. frühere Arbeiten.) Das spezifische Volum v in Gleichung (26b) l. c. wird deshalb:

$$v = \frac{2\,v_1\,v_2}{v_1 + v_2} \quad \text{oder} \quad \varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}\,.$$

Da $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ die innere Verdampfungswärme r_i darstellt, ist die vorletzte Gleichung eine unmittelbare Folgerung von der letzten. Die zwei Gleichungen geben:

$$(7)\quad \frac{v_2}{v_1 + v_2} r_i - \left(H - T\frac{dH}{dt}\right) S = q\left\{\frac{v_1}{v_1 + v_2} r_i + \left(H - T\frac{dH}{dt}\right) S\right\}.$$

Hierin sind also v_1 und v_2 die spezifischen Volumina der Flüssigkeit bzw. des Dampfes, r_i ist die innere Verdampfungswärme und H die Oberflächenspannung. Bedeutet N die Zahl von Avogadro, also die Zahl der Molekeln in einem Grammolekel, so wird der mittlere Abstand zwischen zwei Flüssigkeitsmolekeln gegeben durch den Ausdruck:

$$\sqrt[3]{\frac{M}{N\varrho_1}},$$

wo M das Molekulargewicht und ϱ_1 die Flüssigkeitsdichte darstellt.

Ist n_1 die Zahl der Molekelschichten, die die Flüssigkeit zur Bildung der Kapillarschicht beigetragen hat, so ist also das Volumen dieser Quantität, wenn die Bildung der Kapillarschicht ohne Volumänderung vor sich geht[1]):

$$n_1 S \sqrt[3]{\frac{M}{N\varrho_1}}.$$

Ist v das spezifische Volumen der Kapillarschicht, so hat man deshalb, *falls das Molekel sich bei der Verdampfung nicht ändert*:

$$v = 2 n_1 S \sqrt[3]{\frac{M}{N\varrho_1}}.$$

Da wir nicht wissen, wie die Molekeln sich in der Kapillarschicht lagern (auch wenn wir wie hier nur Mittelstände be-

1) Die Teilungsfläche soll die Kapillarschicht in zwei gleiche Volumenteile zerteilen. In der Kapillarschicht denken wir uns nämlich, wie in meinen vorhergehenden Arbeiten, eine Ebene der Grenzflächen der Kapillarschicht parallel, derart, daß, wenn die Kapillarschicht weggenommen würde und die homogenen Phasen der Flüssigkeit bzw. des Dampfes bis zu dieser Ebene fortgesetzt würden, die Quantität der Materie sich nicht änderte. Umgekehrt denken wir uns die Kapillarschicht aus diesen homogenen Phasen entstanden. Wir haben das zum Ausdruck gebracht, indem wir sagten, „die Kapillarschicht hat sich geformt aus den homogenen Phasen (Flüssigkeit und Dampf) ohne Volum- und Maßänderung".

trachten), können wir ebensowenig die Zahl ihrer Molekelschichten unmittelbar in Zusammenhang bringen mit ϱ_1, ϱ_2 und S; wir können uns aber eine dritte *homogene* Phase denken, die die mittlere Dichte

$$\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}$$

der Kapillarschicht hat. In jedem Falle ist die Zahl n der Molekelschichten in dieser homogenen Schicht von derselben Größenordnung als die in der Kapillarschicht selbst. Wir haben also:

$$v = n S \sqrt[3]{\frac{M}{N\varrho}} = 2 n_1 S \sqrt[3]{\frac{M}{N\varrho_1}} = 2 n_2 S \sqrt[3]{\frac{M}{N\varrho_2}},$$

oder

$$\frac{n^3}{\varrho_1 + \varrho_2} = \frac{4 n_1^3}{\varrho_1} = \frac{4 n_2^3}{\varrho_2} = \frac{4 (n_1^3 + n_2^3)}{\varrho_1 + \varrho_2}.$$

Durch Substitution von S aus

$$v = n S \sqrt[3]{\frac{M}{N\varrho}}$$

in (7) erhält man für die Kubikwurzel der Zahl N von Avogadro:

$$\sqrt{N} = \tfrac{1}{2} n \left\{ \frac{1-q}{1+q} + \frac{v_2 - v_1}{v_1 + v_2} \right\} \frac{M r_i}{\left(H - T \frac{dH}{dt} \right) (Mv)^{2/3}}. \tag{7a}$$

Man könnte nun den Ausdruck:

$$H(Mv)^{2/3}$$

als die molekulare freie Energie (gewöhnlich spricht man irrigerweise von molekularer kapillarer Energie) benennen, und also den Ausdruck:

$$\left(H - T \frac{dH}{dt} \right) (Mv)^{2/3} \quad \left\{ v = \text{Volumen der Kapillarschicht pro Maßeinheit} \right\}$$

die molekulare Energie der Kapillarschicht pro Einheit ihrer Oberfläche nennen.

Eötvös, Ramsay und Shields haben aber die Größe:

$$H(Mv_1)^{2/3} \quad \{v_1 = \text{spezifisches Volumen der Flüssigkeit}\}$$

als molekulare Kapillarenergie eingeführt und hierbei wichtige Gesetzmäßigkeiten gefunden. Wir wollen also in (7) v durch v_1 ausdrücken. In der Nähe des Schmelzpunktes (und allgemeiner für tiefe Temperaturen) werden ϱ_2 und n_2 vernach-

lässigbar gegen ϱ_1 bzw. n_1 und die obige Relation zwischen n und n_1 gibt:

$$n = n_1 \sqrt[3]{4}.$$

Weiter ist in diesem Falle:

$$v = 2 v_1 \quad \text{oder} \quad v^{1/3} = v_1^{1/3} \sqrt[3]{4} \quad \text{und} \quad \frac{v_2 - v_1}{v_2 + v_1} = 1.$$

Durch Substitution in (7) erhalten wir deshalb:

$$\sqrt[3]{N} = \frac{n_1}{1+q} \frac{M r_i}{\left(H - T \frac{dH}{dt}\right)(M v_1)^{1/3}}. \tag{8}$$

Für tiefe Temperaturen finden wir also für die Kubikwurzel der Zahl von Avogadro:

$$\sqrt[3]{N} = \frac{n_1}{1+q} \frac{\text{molekulare innere Verdampfungswärme}}{\text{molekulare Energie der Kapillarschicht}^{1})}.$$

Gibbs stellt den Ausdruck:

$$H - T \frac{dH}{dt}$$

durch ε_s dar. Wir setzen also:

$$\left(H - T \frac{dH}{dt}\right)(M v_1)^{1/3} = [M \varepsilon_s],$$

Setzen wir allgemein:

$$\tfrac{1}{2} n_1 \left\{\frac{1-q}{1+q} + \frac{v_2 - v_1}{v_2 + v_1}\right\} \quad \text{oder} \quad \tfrac{1}{2} n \left\{\frac{1-q}{1+q} + \frac{v_2 - v_1}{v_1 + v_2}\right\} \frac{1}{\sqrt[3]{4}} = i,$$

so wird (7):

$$\sqrt[3]{N} = i \frac{M r_i}{[M \varepsilon_s]}. \tag{9}$$

Der Koeffizient i enthält zwei Unbekannte; nämlich q und n_1. Wir wollen also versuchen, i auf andere Weise zu bestimmen. Denken wir uns hierzu, daß die homogenen Phasen bis zu der Teilungsfläche fortgesetzt werden[2]) und wählen wir diese Fläche in der Mitte der Kapillarschicht, so haben wir den Zustand erhalten, wie er wäre, wenn die Übergangsschicht aus einer einzigen Doppelschicht bestand und der Übergang zwischen Flüssigkeit und Dampf *diskontinuierlich*

1) Es wäre aber besser zu sprechen von molekularer Energie*änderung* bei der Bildung der Kapillarschicht.

2) Unter Teilungsfläche verstehe ich die Ebene, definiert auf p. 490, § 3, Ann. d. Phys. 17. 1905.

wäre. In diesem Falle ist, nach einer Bemerkung von Stefan,[1]) $q = 1$ oder $\varepsilon_2 - \varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_1$; also:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}.$$

Nun fanden wir thermodynamisch die Gleichung[2]):

$$E - m\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} = H - T\frac{dH}{dt} + m\left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right)\left(T\frac{dp_1}{dt} - p_1\right).$$

In dieser Gleichung stellt p_1 den Dampfdruck dar. (Diese Größe haben wir in dieser Arbeit durch p_N dargestellt.) Wir können aber

$$T\frac{dp_1}{dt} - p_1$$

ersetzen durch r_i/u. Weiter ist E die Energie der Kapillarschicht pro Einheit der Oberfläche und m die Masse ebenfalls pro Einheit der Oberfläche. Ist also ε die Energie pro Einheit der *Masse*, so geht die letzte Gleichung über in:

$$(10) \qquad \varepsilon - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} = \left(H - T\frac{dH}{dt}\right)S + \left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right)\frac{r_i}{u}.$$

Nennen wir den Wert, den die Oberflächenspannung in dem betrachteten Fall (Diskontinuität) haben würde: H' und die Oberfläche pro Einheit der Masse: S', so geht (10) über in:

$$(11) \qquad S'\left(H' - T\frac{dH'}{dt}\right) = \tfrac{1}{2}\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} r_i.$$ [3])

Ist n_1 die Anzahl der Molekelschichten, die die Flüssigkeit bei der Bildung der Kapillarschicht beiträgt[4]), und S die wirkliche Oberfläche der Kapillarschicht, so hat man für tiefe Temperaturen (wobei die Dampfmolekeln vernachlässigt werden können):

$$S' = n_1 S$$

und deshalb:

$$(11a) \qquad n_1 S\left(H' - T\frac{dH'}{dt}\right) = \tfrac{1}{2}\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} r_i.$$

---

1) J. Stefan, Ann. d. Phys. u. Chem. **29**. p. 663 u. 664. 1886.

2) G. Bakker, Ann. d. Phys. **17**. p. 492. 1905.

3) In der Zeitschr. f. physik. Chemie **89**. p. 18. 1914 habe ich diese Relation auch ohne Hilfe der Thermodynamik abgeleitet.

4) Im allgemeinen haben wir immer die Kapillarschicht ohne Masse und Volumänderung aus den homogenen Phasen geformt.

Gleichung (5) gibt für eine *diskontinuierliche* Übergangsschicht:

$$H' = \pi f \lambda^5 (\varrho_1 - \varrho_2)^2 = \tfrac{1}{2} a \lambda (\varrho_1 - \varrho_2)^2 ,$$

während die Gleichung (6) gibt:

$$H = \frac{1}{\gamma} \zeta a (\varrho_1 - \varrho_2)^2 ,$$

wo γ zwischen 15 und 17 liegt.

Da $\zeta = 6\lambda$ bis $6{,}5\lambda$, finden wir:

$$H' = \frac{1}{12} a \zeta (\varrho_1 - \varrho_2)^2 \text{ bis } \frac{1}{13} a \zeta (\varrho_1 - \varrho_2)^2$$

und deshalb:

$$\frac{H'}{H} = \frac{15}{12} \text{ bis } \frac{17}{13} .$$

Durch Substitution in (11) erhalten wir also:

$$n_1 S \left(H - T \frac{dH}{dt} \right) = i \frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} r_i , \tag{12}$$

wenn i eine Zahl zwischen 0,38 und 0,40 darstellt.

Ist nun N die Zahl von Avogadro, so haben wir schon oben bemerkt, daß der (mittlere) Abstand zwischen zwei Molekeln der Flüssigkeit dargestellt wird durch den Ausdruck:

$$\left(\frac{M}{N \varrho_1} \right)^{1/3} .$$

Das Volumen der Quantität der Flüssigkeit, die zur Bildung der Kapillarschicht beigetragen hat, wird also:

$$n_1 \left(\frac{M}{N \varrho_1} \right)^{1/3} S ;$$

andererseits ist das Volumen gegeben durch:

$$\tfrac{1}{2} v = \frac{1}{\varrho_1 + \varrho_2} ,$$

also:

$$n_1 \left(\frac{M}{N \varrho_1} \right)^{1/3} S = \frac{1}{\varrho_1 + \varrho_2} .$$

Durch Substitution in (12) erhalten wir:

$$\sqrt[3]{N} = i \frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1} \frac{M r_i}{[M s_i]} .$$

Da wir gesetzt haben:

$$S' = n_1 S ,$$

haben wir die Dampfdichte gegen die Flüssigkeitsdichte vernachlässigt und die Relation ist also nur bewiesen für tiefe Temperaturen. Vernachlässigen wir ϱ_2 gegen ϱ_1, so wird also für tiefe Temperaturen:

$$\sqrt[3]{N} = i\frac{Mr_i}{[M\varepsilon_s]}; \tag{13}$$

wo i zwischen 0,38 und 0,40 liegt. Hierbei ist:

Mr_i = molekulare innere Verdampfungswärme.

$[M\varepsilon_s]$ = molekulare Kapillarenergie, d. h. die molekulare *Änderung* der Energie (nicht *freie* Energie) bei der Bildung der Kapillarschicht pro Einheit der Oberfläche, ohne Änderung des Gesamtvolumens.

N = Zahl der Molekeln eines Molekelgramms, falls die Molekeln sich bei der Verdampfung nicht ändern.

§ 5. Prüfung der theoretischen Ergebnisse an den experimentellen Daten.

Nach Millikan („Elektrische Ladung der Ionen in Gasen", 1910), Rutherford und Geiger („Elektrische Ladung von α-Teilchen", 1908) und Planck („Schwarze Strahlung", 1901) hat man:

$$N = 6{,}2 \cdot 10^{23}.$$

Wo also sehr auseinander laufende Methoden den Wert $6{,}2 \cdot 10^{23}$ geben, adoptieren wir diesen Wert. Das linke Glied von (13) wird deshalb

$$\sqrt[3]{N} = 8{,}527 \cdot 10^7.$$

In (13) wird also:

$$i = \frac{8{,}527 \cdot 10^7 \cdot [M\varepsilon_s]}{Mr_i}.$$

Dieser Wert soll nun nach unserer Theorie zwischen 0,38 und 0,40 liegen.

Wenn die Daten nicht fehlen, berechnen wir i für eine Temperatur in der unmittelbaren Nähe des Schmelzpunktes, und liegen nicht die nötigen experimentellen Daten vor, so wählen wir eine Temperatur nicht allzu weit von dem Schmelzpunkte entfernt. Ich habe nun die folgende Tabelle erhalten[1]):

1) Für die Besonderheiten der Berechnung vergleiche man Zeitschr. f. physik. Chemie 89. p. 21—43. 1914.

Tabelle 1.

Nichtassoziierte Körper.

T_s = Schmelzpunkt (abs.) und t_s = Schmelzpunkt in Celsiusgraden. Die dritte Kolonne gibt die Temperatur an, wofür die Berechnung durchgeführt ist.

Substanz	Formel	Temperatur	t_s	T_s	$\frac{T_s}{T_k}$	$\log [M\varepsilon_s]$	$\log Mr_l$	i	
Stickstoff	N_2	65,6° abs.	−210,5°	62,5°	0,488	2,4467602	10,7711978	0,404	
Sauerstoff	O_2	63 „	−227	46	0,298	2,5108006	10,8409713	0,398	
Argon	A	90 „	−189	84	0,539	2,3643463	0,7088711	0,393	
Kohlenoxyd	CO	102,8 „	−207	66	0,496	2,4595876	10,7831364	0,405	
Kohlensäure	CO_2	−57 „	− 57	216	0,611	2,7994547	11,1275900	0,400	
Stickoxydul	N_2O	−60 „	−102,3	170,7	0,547	2,8072407	11,1314846	0,404	
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	77,8 „	− 23,7	249	0,448	3,1072277	11,4368715	0,399	
		20 „	− 23,7	249	0,448	3,1096093	11,4841717	0,360	
Schwefelkohlenstoff	CS_2	0 „	−112,8	160,2	0,293	3,0776995	11,4224453	0,386	
Äther	$C_4H_{10}O$	15,5 „	−117,6	155,4	0,332	3,0593095	11,4021375	0,387	
		34,9 „	−117,6	155,4	0,332	3,0692097	11,4062948	0,392	
Benzol	C_6H_6	20 „	5,4	278,4	0,493	3,1549555	11,5075941	0,378	
		80,2 „	5,4	278,4	0,493	3,1049559	11,4493781	0,386	
Äthylacetat	$C_4H_8O_2$	77,3 „	− 83,8	189,2	0,362	3,1141366	11,4735030	0,373	
Ameisensaures Methyl	$C_2H_4O_2$	0 „				3,0271065	11,3823494	0,376	
Äthyljodid	C_2H_5J	71,2 „	−112	161		2,1242659	11,4446333	0,407	
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	210 „	3,6	276,6		3,2448462	11,5722744	0,401	
Anilin	C_6H_7N	183 „	− 6	267	0,382	3,2298361	11,5660767	0,393	
Quecksilber	Lohnstein	0 „	− 39	234		3,6983887	12,0702708	0,362	Mittelwert:
	Rayleigh	0 „	− 39	234		3,7063727	12,0702708	0,370	
	Morgan	0 „	− 39	234		3,7475058	12,0702708	0,405	0,379

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Assoziierte Körper.

Substanz	Formel	Temperatur	t_i	T_i	$\frac{T_i}{T_k}$	$\log [M\varepsilon_i]$	$\log Mr_i$	i
		0,0° abs.	0	273	0,428	2,8698213	11,6318616	0,147
		50 „	0	273	0,428	2,9012439	11,6261842	0,160
Wasser . . .	$(H_2O)x$	100 „	0	273	0,428	2,9563679	11,5758388	0,204
		140 „	0	273	0,428	2,9817183	11,5483034	0,231
Äthylalkohol . . .	C_2H_6O	30 „	− 130 c.	143	0,277	2,8722817	11,6401161	0,145
Methylalkohol . . .	CH_4O	66,2 „	− 94,9	178,1	0,347	2,8219613	11,5103292	0,174
Propylalkohol . . .	C_3H_8O	97,3 „				2,9500121	11,5800476	0,195
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	25 „	16,68	289,68	0,487 *)	2,7671458	11,5943462	0,127

*) Wenn das Gesetz der übereinstimmenden Zustände allgemeine Gültigkeit hätte, so würden die Zahlen der 6. Kolonne gleichwertig sein. Statt gleichwertig zu sein, schwanken sie zwischen 0,277 und 0,611.

Die kleinen Werte von i für assoziierte Körper könnten wir nach unserer Theorie erwarten. Es wurde nämlich die Änderung der *potentiellen* Energie bei der Verdampfung als die innere Verdampfungswärme betrachtet, was für unveränderliche Molekeln zutrifft. Bei assoziierten Körpern dagegen wird ein Teil der inneren Verdampfungswärme verwendet, um das Molekel selbst zu ändern, und die innere Verdampfungswärme ist deshalb größer als die Änderung der potentiellen Energie sein würde bei Unveränderlichkeit der Molekeln. Denken wir uns also, daß durch irgendein Mittel die Dissoziation der Molekeln bei der Verdampfung von assoziierten Körpern verhindert werden könnte, so könnten wir die obige Betrachtung wieder auf den fingierten Prozeß anwenden; aber hierbei muß die molekulare Verdampfungswärme Mr_i durch einen kleineren Wert ersetzt werden. Selbstverständlich ist das auch der Fall mit $[M\varepsilon_i]$; aber in der Kapillarschicht ist die Dissoziation nur auf halbem

Wege. Prozentisch muß also Mr_i mehr vermindert werden als $[M\varepsilon_s]$, um wieder den Faktor 0,38—0,40 zu erhalten. Umgekehrt können wir deshalb in *Wirklichkeit* für assoziierte Körper einen Wert kleiner als 0,38—0,40 erwarten; das ist gerade, was obige Tabelle lehrt. Formel (18) ist abgeleitet für Temperaturen, die nicht allzu weit von dem Schmelzpunkte entfernt sind. Für viele Stoffe fehlen aber die experimentellen Daten, um die Berechnung bei tiefen Temperaturen durchzuführen; wir haben uns darum begnügen müssen, den Faktor i zu berechnen für die tiefsten Temperaturen, wofür die experimentellen Daten vorliegen. Für Äthyljodid, Nitrobenzol und Anilin sind diese Temperaturen schon ziemlich hoch. Unsere Tabelle lehrt, daß durch Extrapolation für tiefere Temperaturen im Zusammenhang mit den Werten von i für Körper, wofür bei mehr als einer einzigen Temperatur die Berechnung durchgeführt ist (Äther, Benzol), jedenfalls wieder in der Nähe des Schmelzpunktes ein Wert für i gefunden wird in der Nähe der Zahlen 0,37—0,38. Wo nun unsere theoretischen Betrachtungen einen Wert gaben unmittelbar in der Nähe von 0,39—0,40, können wir schließen, daß unsere Betrachtungen sich gut anschließen an die experimentellen Daten.[1])

Hätten wir, statt $N = 6{,}2 \cdot 10^{23}$ zu setzen, den Wert von Perrin: $N = 6{,}86 \cdot 10^{23}$ adoptiert, so wären unsere Zahlen in der Tabelle für i 8,4 Proz. größer ausgefallen. Der Mittelwert von i wird also in diesem Falle 0,39 statt 0,38.

Wenn die Kapillarschicht aus einer einzigen Molekelreihe bestand und der Übergang zwischen der flüssigen und dampfförmigen Phase diskontinuierlich wäre, so würde in (11) $H' = H$ und $S' = S$; der Faktor i in (13) hätte in diesem Falle den Wert 0,5. Das sehen wir auch in folgender Weise. Formel (8) lehrt, daß unser Faktor i nichts anderes ist als der Ausdruck:

$$\frac{n_1}{1+q},$$

wo n_1 die Zahl der Molekelschichten der Flüssigkeit bedeutet, die die Kapillarschicht dargestellt haben, während:

$$q = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_1}.$$

1) Um so mehr, da wir gerade für die einfachen Körper wie N_2, O_2, A, CO, CO_2, N_2O, wo wir wenig Änderung in dem Bau der Molekeln erwarten, einen Wert für i finden ganz in der Nähe von 0,39 (Argon) oder 0,4.

Nach einer Bemerkung von Stefan (vgl. oben) ist nun für $n_1 = 1$ auch $q = 1$, und unser Faktor

$$\frac{n_1}{1+q}$$

wird also $\frac{1}{2}$ oder $i = 0{,}5$ statt 0,39.

§ 6. Die Dicke und die Zahl der Molekelschichten in der Kapillarschicht.

Aus dem vorhergehenden Paragraphen haben wir gesehen, daß Formel (6) am Ende von § 3 für die Dicke ζ wenigstens für tiefe Temperaturen mit $\gamma = 15$—17 einen Wert gibt, der sehr gut im Einklang ist mit den Daten der experimentellen Untersuchungen. Für tiefe Temperaturen können wir aber ϱ_2 gegen ϱ_1 vernachlässigen; der Nenner von Formel (6) wird in diesem Falle: $a\,\varrho_1^2$, und das ist der sogenannte Molekulardruck der Flüssigkeit. Wir wollen diese bekannte Größe durch K darstellen. Für die Dicke der Kapillarschicht bei tiefen Temperaturen erhalten wir deshalb etwa:

$$\zeta = \frac{16\,H}{K}. \tag{15}$$

Das ist also das Achtfache des van der Waals-Kelvinschen Wertes[1]):

$$\zeta = \frac{2\,H}{K}.$$

Der Wert der Funktion a und der des Molekulardruckes $a\,\varrho_1^2 = K$ ist nicht unmittelbar durch das Experiment gegeben; van der Waals hat daher die Größe K mit Hilfe seiner Zustandsgleichung berechnet. Er fand auf diese Weise (für gewöhnliche Temperatur):

	Äther	Alkohol	Schwefelkohlenst.	Wasser
$\frac{2H}{K}$	0,29 $\mu\mu$,	0,25 $\mu\mu$,	0,23 $\mu\mu$,	0,15 $\mu\mu$,

Nach (15) würden wir also erhalten etwa:

ζ	2,3 $\mu\mu$,	2 $\mu\mu$,	2 $\mu\mu$ und	1,2 $\mu\mu$.

Indessen wissen wir, daß a eine Temperaturfunktion ist. Die Formeln, die van der Waals bzw. Clausius für diese Funktion gegeben haben, sind nur zwei von vielen. Berthelot

1) J. D. van der Waals, „Die Kontinuität usw." Zweite verbesserte Auflage. I. p. 114. 1899.

hat aber die Ungenügendheit sämtlicher Formeln gezeigt.[1]) Indessen kann für Wasser die van der Waalssche Formel:

$$a = \text{Konstante} \times e^{1-\frac{T}{T_k}}$$

nicht sehr viel von der Wirklichkeit differieren. Van Laar[2]) hat nämlich mit Hilfe der durch Clausius abgeänderten van der Waalsschen Zustandsgleichung den Druck des gesättigten Dampfes ziemlich genau berechnen können, wenn er für a die van der Waalssche Formel benutzte. Mit Hilfe dieser Formel habe ich für Wasser die Werte des Ausdrucks:

$$\frac{H}{a(\varrho_1 - \varrho_2)^2}$$

in Formel (6) (vgl. oben) für den Ausdruck der Dicke ζ der Kapillarschicht berechnet und gefunden:

Temp.	ϱ_1 (Fl.)	ϱ_2 (Df.)	$(\varrho_1 - \varrho_2)^2$	a	$a(\varrho_1 - \varrho_2)^2$	H	$\frac{H}{a(\varrho_1 - \varrho_2)^2}$	a'	$a'(\varrho_1 - \varrho_2)^2$	$\frac{H}{a'(\varrho_1 - \varrho_2)^2}$
0°	0,9999	0,000005	1,000	177	177	73,2	413	182	182	402
100	0,9584	0,0006	0,918	151	139	57,15	414	154	142	402
140	0,9264	0,0020	0,854	142	121	49,42	408	145	124	399
200	0,8628	0,0079	0,731	129	94,6	38,0	402	131	96	396

Bis auf einen Faktor

Die Werte bei 0°, 100° und 140° für die Kapillarkonstante H sind nach Ramsay und Shields angenommen. Zwischen 80° und 140° nimmt H fast linear mit der Temperatur ab um 0,19 pro Grad. Extrapolation gibt daher für 200°: $H = 38$.

Ändert man die van der Waalssche Funktion ein wenig ab, und setzt man:

$$a = \text{Konstante} \times e^{1{,}05\left(1-\frac{T}{T_k}\right)},$$

so wird der Ausdruck (16) invariant bis 200°. Formel (6) gibt in diesem Falle für die Dicke der Kapillarschicht von 0° bis 200° $\zeta = 1{,}8$ Millimikron.[3])

---

1) D. Berthelot, Arch. Néerl. (2) 5. p. 417—446. 1902. Volume jubilaire Lorentz.

2) J. J. van Laar, „Die Thermodynamik in der Chemie". p. 64.

3) Die Konstante in der Formel a ist berechnet mit Hilfe von $v_k = 2{,}33$ ccm pro Gramm (Nadejdine) und $p_k = 200{,}5$ Atm. (Cailetet und Colardeau).

Für Temperaturen genügend weit von der kritischen gelegen, finden wir also im allgemeinen einen Wert von 1,5 bis 2 Millimikron.

Bemerkung.

Für tiefe Temperaturen gibt (6):

$$H = \frac{1}{\gamma} \cdot \zeta a (\varrho_1 - \varrho_2)^2 = \frac{1}{\gamma} \zeta a \varrho_1^2, \tag{6a}$$

wo γ zwischen 15 und 17 liegt.

Durch Differentiation findet man:

$$\frac{1}{H} \frac{dH}{dt} = \frac{2}{\varrho_1} \frac{d\varrho_1}{dt} + \frac{1}{a} \frac{da}{dt} . \tag{17}$$

Den Ausdruck

$$-\frac{1}{H} \frac{dH}{dt}$$

nennen wir den Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung. Wir stellen sie durch β dar. Also:

$$\beta = -\frac{1}{H} \frac{dH}{dt} .$$

Wird das spezifische Volumen der Flüssigkeit durch v_1 dargestellt, so ist

$$\frac{1}{v_1} \frac{dv_1}{dt}$$

der Ausdehnungskoeffizient der Flüssigkeit und wir setzen:

$$k = \frac{1}{v_1} \frac{dv_1}{dt} .$$

Cantor fand nun:

$$\beta = 2{,}33\, k .$$

In Wirklichkeit findet man aber für β/k bei dem *Schmelzpunkt*:

	Stickstoff	Sauerstoff	Kohlenoxyd	Benzol	Essigsäure
$\frac{\beta}{k}$	3,65	3,81	3,74	3,74	3,73
	Tetrachlorkohlenstoff		**Argon**	**Phenol**	**Thymol** [1]
$\frac{\gamma}{k}$	3,72		3,64	3,53	3,47

1) Bei Phenol und Thymol sind die Werte der Kapillarspannung gegen Luft benutzt. Die Zahlen 3,53 und 3,46 sind also um einige Prozente zu niedrig.

Unsere Relation (17) gibt:

$$\beta = 2k - \frac{1}{a}\frac{da}{dt},$$

denn:

$$\frac{d\varrho_1}{dt} = -\frac{1}{v_1^2}\frac{dv_1}{dt} = -\frac{k}{v_1} \quad \text{oder} \quad \frac{1}{\varrho_1}\frac{d\varrho_1}{dt} = -k.$$

Mit Hilfe der van der Waalsschen Formel für a würde man also erhalten:

$$\beta = 2k + \frac{1}{T_k}.$$

Wir setzen ein wenig allgemeiner:

$$\beta = 2k + \nu\frac{1}{T_k},$$

wo nun aber ν niemals allzuviel von Eins differieren darf. In der Tat lehrt nun die Berechnung, daß man für viele Körper beim Schmelzpunkt hat:

$$\beta = 2k + \frac{1{,}15}{T_k}. \tag{18}$$

Für Körper, deren Kapillarkonstante durch die bekannte Relation von Ramsay und Shields gegeben wird, können wir noch folgende Bemerkung machen. Für Flüssigkeiten nämlich, die keine starke Assoziation zeigen, hat man nach Oswald und Davies bei tiefen Temperaturen für den Ausdehnungskoeffizienten:

$$k = \frac{1}{2T_k - T}, \tag{19}$$

wo T bzw. T_k die absolute Temperatur der Beobachtung und die absolute kritische Temperatur darstellen. Nach Ramsay und Shields ist für solche Körper:

$$H(Mv_1)^{2/3} = A(T_k - T - d),$$

wo A und d Konstanten darstellen. Der Wert von d liegt in der Nähe von 6°. Die letzte Relation gibt:

$$\beta = \tfrac{2}{3}k + \frac{1}{T_k - T - d}. \tag{20}$$

(19) und (20) geben:

$$\frac{\beta}{k} = 2{,}66 + \frac{T + 2d}{T_k - T - d}.$$

Für Äther ist z. B. nach Ramsay und Shields $d = 8{,}5$; deshalb wird z. B. für $T = \frac{1}{2} T_k = -39{,}3°$:

$$\frac{\beta}{k} = 3{,}66 + \frac{6 \cdot 8{,}5}{467{,}4 - 17} = 3{,}77 .$$

Im ganzen habe ich nebenstehende Tab. 2 erhalten.[1])
Der Ausdehnungskoeffizient k, der Ausdruck

$$2k + \frac{1{,}15}{T_k},$$

der Temperaturkoeffizient β, die Oberflächenspannung und das Verhältnis β/k sind alle berechnet für die Temperatur, angegeben in der dritten Kolonne. Für Äther sind die Berechnungen ausgeführt für die *zwei* Temperaturen: 0° und −39,3°. Das Verhältnis β/k nimmt also zu mit der Temperatur, wie ich auch für andere Körper gefunden habe. Für Sauerstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylacetat, Phosphortrichlorid, Aceton, Äther und Allylalkohol sind die Berechnungen gemacht für Temperaturen *oberhalb* des Schmelzpunktes. Bei dem Schmelzpunkt würde man also kleinere Werte für β/k gefunden haben. Weiter sind die gefundenen Werte für β/k bei Phenol, Nitrobenzol, Thymol zu klein; denn wir haben für diese Körper die Kapillarkonstante gegen Luft benutzt. Bei dem Schmelzpunkte erhalten wir also für alle betrachteten Körper[2]), ausgenommen Wasser und Allylalkohol, für β/k einen Wert, der nur wenig verschieden ist von 3,6—3,7. Das ist also beträchtlich höher als der Cantorsche Wert: 2,33.

Kehren wir nach dieser Bemerkung zurück zur Bestimmung der Dicke und Struktur der Kapillarschicht. Die Weise, worauf Formel (4) (vgl. § 3) für die Dicke der Kapillarschicht abgeleitet ist, setzt voraus, daß der Mittelwert des Gradienten der Dichte in der Kapillarschicht groß sein muß. Für tiefe Temperaturen ist sie also am besten geeignet. Wenn wir aber einmal die Dicke der Kapillarschicht bei *tiefen* Temperaturen bestimmt haben (wir fanden hierfür 1,5—2 Millimicron), so können wir weiter mit Hilfe der Thermodynamik

1) Für die Besonderheiten der Berechnung vergleiche man Zeitschr. f. physik. Chemie 86. p. 159—173. 1913.

2) Nebenstehende Tabelle enthält *alle* Körper, wofür die nötigen Daten bekannt sind.

Tabelle 2.

T_s bedeutet den Schmelzpunkt (abs.) und t_s = Schmelzpunkt in Celsiusgraden.

Substanz	Formel	Temp.	t_s	T_s	$\frac{T_s}{T_k}$	k	$2k + \frac{1{,}15}{T_k}$	β	$\frac{\beta}{k}$
Stickstoff	N_2	−210,5°	−210,5°	62,5°	0,488	0,00543	0,0198	0,0198	3,65
Sauerstoff	O_2	−204	−227	46	0,298	0,00388	0,01517	0,0148	3,81
Argon	A	−189	−189	84	0,539	0,00454	0,0164	0,0170	3,74
Benzol	C_6H_6	5,4	5,4	278,4	0,493	0,001179	0,00439	0,00435	3,74
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	16,7	16,7	289,7	0,487	0,00106	0,0040	0,00395	3,73
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	0	− 23,77	249,23	0,448	0,001184	0,00447	0,00440	3,72
Äthylacetat	$C_4H_8O_2$	0	− 83,8	189,2	0,362	0,001274	0,00483	0,0048	3,77
Phosphortrichlorid	PCl_3	0	−111,8	161,2	0,289	0,001139	0,00436	0,0043	3,77
Siliciumtetrachlorid	$SiCl_4$	0	—	—	—	0,001331	0,00496	0,0049	3,68
Kohlenoxyd	CO	−207	−207	66	0,496	0,00486	0,0183	0,0182	3,74
Phenol	C_6H_6O	42,7	42,7	315,7	0,456	0,000821	0,0033	0,0029	3,53
Äther	$C_4H_{10}O$	− 39,3	−117,6	155,4	0,332	—	—	—	3,77
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	3,6	3,6	276,6	—	0,0008	—	0,00281	3,4
Anilin	C_6H_7N	0	− 6	267	0,382	0,00082	0,0032	0,0029	3,51
Thymol	$C_{10}H_{14}O$	51,5	51,5	324,5	—	0,00086	—	0,00293	3,46
Aceton	C_3H_6O	0	− 94	179	0,352	0,00132	0,049	0,00525	3,93
Äther	$C_4H_{10}O$	0	−117,6	155,4	0,332	0,00151	—	0,0064	4,25
Wasser	H_2O	0	0	273	0,428	negativ	—	0,00168	sehr groß negativ
Allylalkohol	C_3H_6O	0	− 50	223	—	0,00097	0,00405	0,0044	4,53

die Berechnung bis zu der kritischen Temperatur weiter verfolgen.

Statt die Dicke zu berechnen, bestimmen wir aber in diesem Paragraphen erstens die Zahl der Molekelschichten der Kapillarschicht; was selbstverständlich auf dasselbe hinausläuft.

Oben fanden wir schon die thermodynamische Gleichung:

$$(10) \qquad \varepsilon - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} = \left(H - T\frac{dH}{dt}\right) S + \left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right) \frac{r_i}{u}.$$

In dieser Relation stellen ε, S und v die Energie, Oberfläche bzw. Volumen der Kapillarschicht pro *Einheit der Masse* dar; ε_1 und ε_2 sind die Energie der Flüssigkeit bzw. des Dampfes, r_i ist die innere Verdampfungswärme; v_1 und v_2 stellen die spezifischen Volumina der Flüssigkeit bzw. des Dampfes dar, während: $u = v_2 - v_1$. Da wir die Teilfläche derart gelegt haben, daß, wenn die Kapillarschicht weggenommen würde und die homogenen Phasen der Flüssigkeit bzw. des Dampfes bis zu dieser Ebene fortgesetzt würden, die Gesamtmasse der Materie sich nicht änderte, und weiter die Grenzflächen der Kapillarschicht auf gleiche Abstände der Teilfläche gelegt haben, so erhalten wir für die mittlere Dichte der Kapillarschicht:

$$\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2},$$

oder für das spezifische Volumen:

$$(21) \qquad v = \frac{2 r_1 r_2}{v_1 + v_2}.$$

Ist N die Zahl der Molekeln in einem Grammolekel (Avogadrosche Zahl) und *ändert sich das Molekelgewicht nicht* bei der Verdampfung, so ist, wie schon oben bemerkt, der mittlere Abstand zwischen zwei Molekeln der Flüssigkeit bzw. des Dampfes:

$$\sqrt[3]{\frac{M}{N\varrho_1}} \quad \text{und} \quad \sqrt[3]{\frac{M}{N\varrho_2}},$$

wenn M das Molekulargewicht bedeutet. Wenn also die Flüssigkeit und der Dampf bzw. n_1 und n_2 Molekelschichten zur Bildung der Kapillarschicht „beigetragen" haben, so wird die Dicke der Kapillarschicht gegeben durch den Ausdruck:

$$n_1 \sqrt[3]{\frac{M}{N\varrho_1}} + n_2 \sqrt[3]{\frac{M}{N\varrho_2}}.$$

Durch die Lage der Teilfläche wird aber:

$$n_1 \sqrt[3]{\frac{M}{N\varrho_1}} = n_2 \sqrt[3]{\frac{M}{N\varrho_2}} \quad \text{oder} \quad \frac{n_1}{\sqrt[3]{\varrho_1}} = \frac{n_2}{\sqrt[3]{\varrho_2}} = \frac{n_1 + n_2}{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}}.$$

Stellen wir die Gesamtzahl $n_1 + n_2$ durch n dar, so erhalten wir also als Ausdruck für die Dicke ζ der Kapillarschicht:

$$\zeta = \frac{2n}{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}} \sqrt[3]{\frac{M}{N}}. \tag{22}$$

Weiter ist: $v = \zeta S$, oder:

$$S = \frac{v}{\zeta} = \frac{2}{(\varrho_1 + \varrho_2)\zeta};$$

deshalb:

$$S = \frac{1}{n} \frac{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}}{\varrho_1 + \varrho_2} \sqrt[3]{\frac{N}{M}}.$$

Schreiben wir weiter:

$$\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - \varepsilon = \Delta\varepsilon, \tag{23}$$

so ist $\Delta\varepsilon$ die Differenz zwischen der halben Summe der Energien von Flüssigkeit und Dampf einerseits und der Energie der Kapillarschicht andererseits (alles pro Einheit der Masse). Durch Substitution von (21), (22) und den Ausdruck für S und (23) in (10) erhalten wir:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = \frac{1}{2}\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} - \frac{1}{n}\frac{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}}{\varrho_1 + \varrho_2} \sqrt[3]{\frac{N}{K}} \frac{H - T\frac{dH}{dt}}{r_i}. \tag{24}$$

Es gibt wenige Körper, für welche die Oberflächenspannung vom Schmelzpunkte bis zur kritischen Temperatur bekannt ist. Für Benzol sind die notwendigen Daten gegeben durch die Untersuchungen von Ramsay und Shields einserseits und Timberg [zwischen Schmelzpunkt (5,4°) und 70,1°] andererseits. Für 80,2° ist die Verdampfungswärme von Benzol bestimmt durch Brown (1905). Er findet $r = 94{,}9$ kal. oder in Arbeitswert: $r = 94{,}9 \cdot 4{,}2 \cdot 10^7 = 398{,}58 \cdot 10^7$ erg. Für andere Temperaturen liegen keine Daten für die Verdampfungswärme vor, und wir wollen also r mit Hilfe der Dampfspannungen nach Young und der Clapeyron-Clausiusschen Formel berechnen. Dazu benutzen wir für die Dampfspannung die Formel:

$$\log p_k - \log p = f\left(\frac{T_k}{T} - 1\right), \tag{25}$$

wo f als eine nur wenig sich ändernde Temperaturfunktion betrachtet werden muß. Durch Differentiation finden wir:

$$\frac{d\,\text{Nep. Log. } p}{dt} = f\frac{T_k}{T^2} - \left(\frac{T_k}{T} - 1\right)\frac{df}{dt}$$

und deshalb für die molekulare Verdampfungswärme:

$$Mr = M\left\{f\frac{T_k}{T} - (T_k - T)\frac{df}{dt}\right\} pu. \tag{26}$$

Wir berechnen nun erstens f mit Hilfe von (25) und erhalten[1]):

t	f	$\frac{df}{dt}$	t	f	$\frac{df}{dt}$
10°	6,79925		160°	6,50402	
		− 0,0037			0,00093
20	6,76230		170	6,5133	
		− 0,00391			0,00126
30	6,72320		180	6,5259	
		− 0,00373			0,00164
40	6,68595		190	6,5423	
		− 0,00361			0,00193
50	6,64980		200	6,5616	
		0,00318			0,00231
70	6,5862		210	6,5847	
		− 0,00248			0,00261
80	6,5614		220	6,6108	
		− 0,0017			0,00288
90	6,5444		230	6,6396	
		− 0,00167			0,00326
100	6,5277		240	6,67217	
		− 0,00135			0,00351
110	6,51425		250	6,7073	
		− 0,00095			0,00378
120	6,50475		260	6,74512	
		− 0,000619			0,00394
130	6,49856		270	6,78453	
		− 0,00018			0,00398
140	6,4968		280	6,82434	
		+ 0,00017			
150	6,4985				
		0,00072			
160	6,50402				

Schon Guye (Ph. A.) fand für $t = 26{,}3$, 80,3, 115,4, 175,1, 207,4, 242,2 und 272,9° als Werte von f: 2,923, 2,851, 2,827, 2,828, 2,853, 2,893 und 2,935. Unsere Werte schließen sich also gut denen von Guye an. Bei 115,4° und 175,1° erhält Guye die kleinsten Werte von f. Zwischen diesen Temperaturen liegt deshalb ein Minimum. Wir finden dieses Minimum in der Nähe von 140°; denn zwischen 130° und 140° wird

$$\frac{df}{dt} = -\,0{,}00018$$

und zwischen 140° und 150° finden wir:

$$\frac{df}{dt} = +\,0{,}00017\,.$$

1) Für die Besonderheiten der Berechnung vergleiche man Zeitschr. f. physik. Chemie 90. p. 94ff. 1915.

Nach Formel (26) haben wir nun weiter für die Verdampfungswärme:

$$r = \left\{ f\frac{T_k}{T} - (T_k - T)\frac{df}{dt} \right\} pu. \tag{26a}$$

Um die Formel zu prüfen, berechnen wir r für 80° und erhalten folgende Rechnung:

$$f\frac{T_k}{T} = 6{,}5614 \cdot \frac{561{,}5}{353} = 10{,}437\,; \quad -\frac{df}{dt} = \frac{0{,}00248 + 0{,}0017}{2} = 0{,}0021\,;$$

also:

$$f\frac{T_k}{T} - (T_k - T)\frac{df}{dt} = 10{,}875\,.$$

Nach Ramsay und Shields ist $\varrho_1 = 0{,}8125$ und $\varrho_2 = 0{,}0027$ oder $v_1 = 1{,}2308$ und $v_2 = 370{,}37$; deshalb $v_2 - v_1 = u = 369{,}14$; weiter ist nach Young $p = 75{,}5$ cm oder in Dyne pro Quadratzentimeter:

$$p = \frac{75{,}5}{76} \cdot 1{,}0133 \cdot 10^6.$$

Durch Substitution von u und p in (26a) erhalten wir also für 80° C:

$$r = 40{,}4 \cdot 10^8 \text{ erg.}$$

Dieser Wert ist also sehr gut im Einklang mit dem experimentellen Werte:

$$r = 94{,}9 \text{ kal} = 94{,}9 \,.\, 4{,}2 \,.\, 10^7 = 39{,}8 \,.\, 10^8 \text{ erg}$$

bei 80,2° nach Brown (1905).

In Formel (24) setzen wir:

$$\frac{1}{2}\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} = A \quad \text{und} \quad \frac{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}}{\varrho_1 + \varrho_2}\sqrt[3]{\frac{N}{M}}\,\frac{H - T\frac{dH}{dt}}{r_i} = B,$$

so daß sie die Form annimmt:

$$\frac{\Delta s}{r_i} = A - \frac{B}{n}\,. \tag{24a}$$

Bei tiefen Temperaturen kann ϱ_2 gegen ϱ_1 vernachlässigt werden und wird $A = 0{,}5$, während:

$$B = \frac{\sqrt[3]{\varrho_1}}{\varrho_1}\sqrt[3]{\frac{N}{M}}\,\frac{H - T\frac{dH}{dt}}{r_i} = \frac{H - T\frac{dH}{dt}}{M r_i}\left(\frac{M}{\varrho_1}\right)^{2/3}\sqrt[3]{N}\,.$$

Bei tiefen Temperaturen ist B also der Koeffizient i in der Gleichung (13) von § 4:

$$\sqrt[3]{N} = i\,\frac{M r_i}{[M s_i]}\,. \tag{13}$$

Für 20° fanden wir mit Hilfe der Zahl $N = 6{,}2 \cdot 10^{23}$ als Wert von i: $i = 0{,}378$. Für 20° wird: Gleichung (24a) deshalb für Benzol:

$$\frac{\Delta s}{r_i} = 0{,}5 - \frac{0{,}378}{n}.$$

Für die meisten nicht assoziierten Körper fanden wir übrigens in der Nähe des Schmelzpunktes:

$$i = 0{,}37 \text{ bis } 0{,}38.$$

Für nicht assoziierte Körper setzen wir daher für Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes:

$$\frac{\Delta s}{r_i} = 0{,}5 - \frac{0{,}375}{n}. \tag{24 b}$$

Oben fanden wir als Größenordnung der Dicke der Kapillarschicht ca. 2 $\mu\mu$. Formel (22) gibt also für n bei Benzol, wenn wir ϱ_2 gegen ϱ_1 vernachlässigen:

$$n = \frac{1}{2} \times 2 \times 10^{-7} \sqrt[3]{\frac{N \varrho_1}{M}} = 10^{-7} \times 10^7 \sqrt[3]{\frac{620 \times 0{,}9}{78}} = 2 \text{ (rund)}.$$

Indessen ist n die Zahl der Molekelschichten, die man von Flüssigkeit und Dampf zu nehmen hat, um die Kapillarschicht hieraus ohne Volum- und Maßänderung zu bilden. Bei der Bildung der Kapillarschicht schicken sich die n Molekelschichten. Wir denken uns nun eine *homogene* Phase, welche dieselbe Dichte hat wie die mittlere Dichte

$$\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}$$

der Kapillarschicht. Der mittlere Abstand zwischen zwei Molekeln wird nun gegeben durch den Ausdruck:

$$\sqrt[3]{\frac{M}{N \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}}}.$$

Wir nennen nun:

$$\mathfrak{R} = \zeta : \sqrt[3]{\frac{M}{N \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}}}$$

die Zahl der Molekelschichten in der Kapillarschicht. Der Zusammenhang zwischen n und $\mathfrak{R}$ wird gegeben durch:

$$\mathfrak{R} = \frac{\sqrt[3]{\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}}}{\frac{\sqrt{\varrho_1} + \sqrt{\varrho_2}}{2}} n. \tag{27}$$

Wir schreiben $\mathfrak{R} = q\,n$. Für Benzol wird beim Schmelzpunkt $n = 1{,}59$. Wir erhalten deshalb etwa 8 Molekelschichten in der Kapillarschicht. Mit Hilfe von (26) habe ich nun für verschiedene Temperaturen die Verdampfungswärme von Benzol berechnet und weiter die Koeffizienten A und B in der Relation (24a) bestimmt und gefunden[1]:

Benzol.

t	A	B	$\vartheta = \frac{T}{T_k}$
20°	0,5	0,378	0,522
50	0,4980	0,4242	0,575
80	0,4967	0,4726	0,629
100	0,4941	0,4988	0,664
150	0,4802	0,6175	0,753
200	0,4290	0,7500	0,842
250	0,3674	1,0438	0,931
275	0,2645	1,4660	0,976

Die Formeln, welche van der Waals und Bakker für die Dicke ζ der Kapillarschicht gegeben haben, geben für die kritische Temperatur einen unendlichen Wert. Das lehrt *für sich selbst* nichts Wesentliches; denn bei dieser Temperatur kann man von einer Kapillarschicht nicht mehr reden, aber man kann erwarten, daß bei höheren Temperaturen, wenigstens in der Nähe der kritischen, die Dicke der Kapillarschicht zunimmt mit der Temperatur, um in der unmittelbaren Nähe der kritischen Temperatur sehr groß zu werden. Was lehrt nun unsere Relation (24a)? In dieser Zeitschrift[2] fand ich für die kritische Temperatur:

$$\lim \frac{A^3}{v_l} = 0$$

und selbstverständlich haben wir für diese Temperatur $\lim A = 0$. Kraft (24a) hat man also bei der kritischen Temperatur:

$$\lim \frac{B}{n} = 0.$$

Für CO_2 können wir die Berechnung für A und B bis in die unmittelbare Nähe der kritischen Temperatur verfolgen und finden:

---

1) Für die Besonderheiten dieser Berechnung vergleiche man Zeitschr. f. physik. Chemie **90**. p. 99—104. 1905.

2) G. Bakker, Ann. d. Phys. **48**. p. 788. 1915.

Kohlensäure.

t	A	B	$\vartheta = \frac{T}{T_k}$
−25°	0,458	0,7964	0,815
−10	0,425	0,829	0,864
0	0,405	0,8825	0,897
10	0,365	1,09	0,920
20	0,300	1,343	0,963
25	0,204	1,488	0,979
28	0,198	1,726	0,989
30	0,140	2,456	0,995
31,12	0,059	17,075	0,999

Fig. 3 gibt eine graphische Darstellung des Zusammenhanges zwischen den Werten von B und der Temperatur. Wir sehen, daß die Kurve asymptotisch ist an eine Rechte senkrecht zu der Temperaturachse unmittelbar unterhalb der kritischen Temperatur. Die Größe B wird also in diesem Falle sehr groß, und da nun:

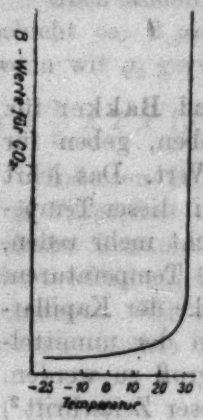


Fig. 3.

$$\lim \frac{B}{n} = 0,$$

wird auch n sehr groß.

Beim Schmelzpunkt dagegen gibt Formel (22) mit $\zeta = 2\,\mu\mu$ und ϱ_1 ca. 1,1 : $n = 2{,}5$.

Wie wir schon bemerkt haben, ist aber a in der Formel (6) für die Dicke ζ der Kapillarschicht eine Temperaturfunktion, doch soviel können wir wohl sagen, daß diese Änderung nicht groß genug ist, um die *Größenordnung* der Zahl n zu ändern. Für n können wir also bei tiefen Temperaturen 2 bis 3 nehmen, so daß die Zahl $\mathfrak{N}$ der Molekelschichten in der Kapillarschicht kraft (27) von der Ordnung 3 wird.

Mit $n = 2$ gibt (24b) für nicht assoziierte Körper:

$$\frac{\Delta s}{r_k} = 0{,}3 \text{ (rund)}.$$

Auch für Äther habe ich die Werte von A und B berechnet. (Vgl. nachstehende Tabelle.)

Um nun eine Idee zu bekommen, *wie* ungefähr die Anzahl $\mathfrak{N}$ der Molekelschichten in der Kapillarschicht mit der

Äther.

t	A	B	$\vartheta = \frac{T}{T_k}$
0°	0,5	0,3778	0,584
20	0,497	0,453	0,627
50	0,492	0,4759	0,691
80	0,482	0,5319	0,755
120	0,451	0,6478	0,841
150	0,403	0,8295	0,905
160	0,3774	0,9525	0,926
170	0,3421	1,080	0,948
180	0,2899	1,176	0,969
190	0,1930	1,4611	0,990
193	0,1212	1,9552	0,997

Temperatur zunimmt, habe ich für verschiedene Werte von $\Delta\varepsilon/r_i$ und verschiedene Temperaturen n berechnet und folgende Tabelle für Benzol erhalten:

Benzol.

$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i}$ =	0,45	0,4	0,35	0,3	0,25	0,2	0,15	0,1	0,05	0	$\vartheta = \frac{T}{T_k}$
t											
0°[1]	7,2	3,6	2,4	1,8	1,46	1,2	1,04	0,9	0,8	0,72	0,486
20	7,5	3,7	2,5	1,9	1,5	1,27	1,07	0,93	0,83	0,75	0,522
50	8,8	4,3	2,9	2,14	1,7	1,4	1,22	1,07	0,95	0,85	0,575
80	10,1	4,9	3,2	2,4	1,9	1,6	1,4	1,19	1,06	0,95	0,629
100	11,3	5,3	3,46	2,6	2,04	1,7	1,45	1,26	1,12	1,02	0,664
150	20,4	7,7	4,74	3,4	2,68	2,2	1,87	1,6	1,4	1,3	0,753
200	negat.	+26[2]	9,5	5,9	4,2	3,3	2,7	2,28	2	1,75	0,842
250	„	negat.	+60[2]	15,5	8,88	6,23	4,8	3,9	3,29	2,8	0,931
275	„	„	negat.	negat.	+101,1[2]	22,7	12,8	8,9	6,8	5,5	0,976

Wir fanden nun, daß $\Delta\varepsilon/r_i$ sich vom Schmelzpunkte bis zur kritischen Temperatur ändert von 0,3 bis 0,4 beim Schmelzpunkt, bis 0 bei der kritischen Temperatur.

Mit

$$\left|\frac{\Delta\varepsilon}{r_i}\right| = 0{,}3 \text{ bis } 0{,}4$$

wird in der Nähe des Schmelzpunktes $n = 2$ bis 3 und also die Zahl $\mathfrak{N}$ der Molekelschichten in der Kapillarschicht 3 bis 4. Um ein Bild zu geben, wie $\mathfrak{N}$ sich nun mit der Temperatur

1) Auch für den Zustand der Überschmelzung habe ich bei 0° A und B berechnet. Young und Ferche geben $p = 2{,}65$ cm, und H ist berechnet mit Hilfe von Daten nach Ramsay, Shields und Timberg in der Nähe von 5,4° durch Extrapolation.

2) Zufolge der hyperbolischen Beziehung zwischen $\Delta\varepsilon/r_i$ und n geht der Übergang von negativ zu positiv durch das Unendliche.

ändern könnte, sind die betreffenden Zahlen, *welche nun* $\Re$ *andeuten*, mit fetter Schrift gedruckt.

Auf ähnliche Weise fand ich für CO_2:

Kohlensäure.

$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i}$ =	0,45	0,4	0,35	0,3	0,25	0,2	0,15	0,1	0,05	0	$\vartheta = \frac{T}{T_k}$
t											
−25°	99,5	13,8	7,4	5	3,8	3,1	2,6	2,2	1,9	1,7	0,815
−10	negativ	26	10,1	6,3	4,6	3,6	2,9	2,5	2,2	1,9	0,864
0	„	176,8	58,8	8,4	7,7	4,3	3,5	2,8	2,5	2,2	0,897
10	„	negat.	72,7	17	9,5	6,6	5,07	4,1	3,14	2,9	0,929
20	„	„	negat.	± ∞	27	13,4	9	6,7	5,36	4,5	0,963
25	„	„	„	negat.	negat.	372	27,5	14,3	9,7	7,3	0,979
28	„	„	„	„	„	868	36	17,6	11,6	8,8	0,989
30	„	„	„	„	„	negat.	negat.	60,9	23,6	17,4	0,995
31,12	„	„	„	„	„	„	„	negat.	1897	289	0,999

Da bei der kritischen Temperatur

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0$$

wird, ist bei 31,12° der Wert von $\Delta\varepsilon/r_i$ sehr klein, und deshalb liegt $\Re$ zwischen 300 und 1800. Für $\Re = 1000$ würde das eine Dicke ζ der Kapillarschicht geben, berechnet auf folgende Weise:

$$\zeta = 1000\sqrt[3]{\frac{M}{N\varrho_k}} = 1000\,\frac{3,53}{3,815\times 10^7}\cdot\frac{1}{\sqrt[3]{0,464}} = \tfrac{1}{2}\times 10^{-4}\,\text{cm (rund)}$$

$$= 0,5 \text{ mikron.}$$

In früheren Arbeiten kam ich schon zu einer solchen Größenordnung für die Dicke der Kapillarschicht in der Nähe der kritischen Temperatur. So fand ich auch in Scientia (32) (1911) für die Dicke der Kapillarschicht von CO_2 in der unmittelbaren Nähe der kritischen Temperatur eine Strecke von der Ordnung einer Wellenlänge des Lichtes, und es ist mir unbegreiflich, daß Wilder D. Bancroft[1]) bei der Besprechung meiner Arbeit sagen konnte:

„One of the interesting things in the book is the account of Kamerlingh Onnes work disproving the experiments of de Heen and of Teichner in regard to densities at or near the critical temperature. A rather curious psychological point comes in here. The author is distinctly on the side of Onnes,

1) W. D. Bancroft, Journ. of Phys. Chem. 16. p. 616. 1912.

but his own theory would have permitted him to account for the results of de Heen and of Teichner in case they had been true; consequently the author would like to have them true and he is inclined to think that they may be true. What is comes down to is that the Author's theoretical considerations are of no value in enabling him to distinguish between the two possible cases."

Gewiß ist eine Dicke der Kapillarschicht von der Größenordnung einer Wellenlänge des Lichtes groß gegen den Abstand zweier benachbarter Molekeln, aber gewiß auch *sehr klein* gegen die Übergangsschicht, wie sich de Heen und Teichner die Kapillarschicht in der Nähe der kritischen Temperatur denken.

Ich bin deshalb nicht einverstanden mit Bancroft, wenn er sagt, meine Theorie hätte mich instand setzen können, von de Heens und Teichners Resultaten Rechenschaft zu geben, vorausgesetzt, daß diese Resultate richtig gewesen wären.

Auch für Äther habe ich eine Tabelle berechnet und gefunden:

Äther.

$\frac{\Delta s}{r_i} = 0{,}45$	0,4	0,35	0,3	0,25	0,2	0,15	0,1	0,05	0	$\vartheta = \frac{T}{T_k}$
t										
0° 7,5	3,7	2,52	1,88	1,5	1,26	1,08	0,94	0,84	0,75	0,584
20 9,6	4,7	3,1	2,3	1,8	1,5	1,3	1,14	1,01	0,91	0,627
50 11,3	5,17	3,4	2,5	1,9	1,6	1,4	1,21	1,03	0,97	0,691
80 16,6	6,5	4,03	2,9	2,3	1,9	1,6	1,4	1,2	1,1	0,755
120 647	12,7	6,41	4,3	3,2	2,53	2,15	1,8	1,6	1,43	0,841
150 negat.	+276	15,6	8	5,4	4,08	3,28	2,7	2,35	2,05	0,905
160 „	negat.	+35	12,3	7,5	5,4	4,2	3,5	2,9	2,5	0,926
170 „	„	negat.	+25	10,6	7,6	5,6	4,5	3,7	3,1	0,948
180 „	„	„	negat.	+29,4	13	8,4	6 2	4,9	4	0,969
190 „	„	„	„	negat.	negat.	+34	15,7	10	7,6	0,990
193 „	„	„	„	„	„	negat.	+92	27	16	0,997

Verstehen wir unter der Dicke der Kapillarschicht eine Strecke, unterhalb welcher wir die Dicke der Übergangsschicht zwischen der flüssigen bzw. dampfförmigen Phase nicht wählen können, ohne prozentisch zuviel von dem Werte der Energie der Kapillarschicht und von der Oberflächenspannung zu vernachlässigen, so wird also gefunden, daß für Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes die Zahl der Molekelschichten der Kapillarschicht nur 3 bis 4 beträgt.

Bei Temperaturen von 0,7 T_k bis 0,8 T_k wird diese Zahl von der Ordnung 5 bis 6. Nur in der Nähe der kritischen Temperatur berechnen wir für die Zahl der Molekelschichten in der Kapillarschicht größere Werte; für $T = 0{,}97\ T_k$ bis $T = 0{,}99\ T_k$ erhalten wir nämlich 12 bis 15. *Allein in der unmittelbaren Nähe* der kritischen Temperatur finden wir beträchtlich größere Werte. Bei Äther z. B. kann für $T = 0{,}997\ T_k$ die Zahl $\mathfrak{N}$ zwischen 27 und 92 liegen, und für Kohlensäure bei $T = 0{,}999\ T_k$ liegt der Wert von $\mathfrak{N}$ zwischen 300 und 1800. Dieser große Wert von $\mathfrak{N}$ hat aber nichts zu schaffen mit einer Vergrößerung des Wertes des Radius der Wirkungssphäre. Vielmehr ist der große Wert von $\mathfrak{N}$ eine Folge der Tatsache, daß der Gradient der Dichte in der Kapillarschicht in der unmittelbaren Nähe der Kapillarschicht sehr klein wird; der Gradient in der Mitte der Kapillarschicht differiert also viel weniger von denen in der Nähe der Grenzen wie bei niedrigen Temperaturen, so daß die äußeren Schichten bei relativ sehr hohen Temperaturen mehr Bedeutung haben als bei tiefen Temperaturen. Daß wir für $T = 0{,}999\ T_k$ als Wert von $\mathfrak{N}$ große Zahlen wie 300 bis 1800 erhalten, hat also praktisch wenig Bedeutung.

Kurz: die Zahl der Molekelschichten der Kapillarschicht fängt nach obigen Betrachtungen beim Schmelzpunkt an mit 3 bis 4 und ist wenig Grade unterhalb der kritischen Temperatur von der Ordnung 12.

§ 7. Thermodynamische Betrachtungen über die Dicke und Struktur der Kapillarschicht.

Teilweise mit Hilfe der Thermodynamik, teilweise mit Hilfe des klassischen Agens wurde oben gezeigt, wie man vom Schmelzpunkte bis zu der kritischen Temperatur die Zahl der Molekelschichten in der Kapillarschicht berechnen kann. Das klassische Agens gab uns als Zahl der Molekelschichten in der Nähe des Schmelzpunktes ca. 3 bis 4. Die Thermodynamik setzte uns weiter in den Stand, um mit Hilfe des letzten Wertes die Berechnung bis zu der kritischen Temperatur zu verfolgen. *Die Berechnung der Zahl $\mathfrak{N}$ bei tiefen Temperaturen mit Hilfe des klassischen Agens kann aber selbstverständlich nur als eine Abschätzung betrachtet werden.* Da nun die Berechnungen für höhere Temperaturen sich auf

diejenigen beim Schmelzpunkte basieren, wollen wir versuchen, die Zahl $\mathfrak{N}$ der Molekelschichten der Kapillarschicht ganz ohne Hilfe des klassischen Agens zu bestimmen. Hierzu gehen wir von meiner thermodynamischen Gleichung aus:

$$(10) \qquad \varepsilon - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} = S\left(H - T\frac{dH}{dt}\right) + \left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right)\frac{r_i}{u}. \quad ^{1})$$

In dieser Relation stellen ε, S und v die Energie, Oberfläche bzw. Volumen der Kapillarschicht dar; ε_1 und ε_2 sind die Energien der Flüssigkeit bzw. des Dampfes, r_i ist die innere Verdampfungswärme; v_1 und v_2 stellen die spezifischen Volumina der Flüssigkeit bzw. des Dampfes dar; während $u = v_2 - v_1$. Wir denken uns weiter in der Kapillarschicht eine Teilfläche, parallel der „Grenzen" der Kapillarschicht, derart, daß, wenn die Kapillarschicht weggenommen wurde und die homogenen Phasen der Flüssigkeit bzw. des Dampfes bis zu dieser Ebene fortgesetzt würden, die Gesamtmasse der Materie sich nicht änderte; die Grenzflächen der Kapillarschicht werden nun auf gleiche Abstände der Teilfläche gelegt; auf diese Weise erhalten wir für die mittlere Dichte der Kapillarschicht:

$$\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2},$$

oder für das spezifische Volumen:

$$v = \frac{2 v_1 v_2}{v_1 + v_2}.$$

Wir betrachten also die Sache, als ob nun umgekehrt die Kapillarschicht geformt wird aus zwei gleich dicken Molekelschichten der Flüssigkeit bzw. des Dampfes, so daß diese Schichten gerade die Kapillarschichten ausfüllen können. Wir nannten diese Materie die Materie, welche die Kapillarschicht bildet (vgl. oben). Das kommt also einfach darauf hinaus, daß wir die sogenannte Kapillarenergie definieren als die Änderung der freien Energie, wenn die Kapillarschicht sich ohne Volum- und Maßänderung bildet aus den homogenen Phasen: Flüssigkeit und Dampf.

Gleichung (10) ist allgemein, d. h. sie hat auch Gültigkeit für eine kugelschalenförmige Kapillarschicht. Durch Differenziation dieser Gleichung fand ich[2]):

1) Vgl. oben.

2) G. Bakker, Ann. d. Phys. 48. p. 778. 1915. p_T = Druck in der Längsrichtung der Kapillarschicht.

$$d\varepsilon - Td\eta + \bar{p}_T dv = H\left\{dS - \frac{S\,dv}{v} - \frac{1}{R}\left(dw - \frac{w\,dv}{v}\right)\right\}.$$

Hierin ist

$$w = \frac{2v_1v_2}{v_2 - v_1} - v\frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1};$$

für die ebene Kapillarschicht ist aber $R = \infty$, und da die Dicke ζ der Kapillarschicht $= v/S$, so geht die letzte Gleichung für die ebene Kapillarschicht über in:

$$Td\eta = d\varepsilon + \bar{p}_T dv - Hvd\left[\frac{1}{\zeta}\right]. \tag{28}$$

Nun haben wir oben gesehen, daß die Dicke der Kapillarschicht, ausgesondert bei Temperaturen in der Nähe der kritischen nur wenig ändert[1]); betrachten wir also im allgemeinen ζ als einen Mittelwert über einem gewissen Temberaturbereich, so können wir also setzen:

$$Td\eta = d\varepsilon + \bar{p}_T dv. \tag{28a}$$

Weiter haben wir l. c., p. 785, folgenden Satz abgeleitet: *Konstruiert man in dem Diagramm der Isotherme*[2]) *für jede kugelschalenförmige Kapillarschicht, welche ein kugelförmiges Flüssigkeitströpfchen oder eine kugelförmige Dampfblase umhüllt, den Punkt, der durch seine Koordinaten den Druck in der Längsrichtung der Kapillarschicht und das spezifische Volumen dieser Kapillarschicht darstellt, so bildet die Gesamtheit dieser Punkte gerade den labilen Teil der theoretischen Isotherme.*

Ich habe nun obenstehenden Satz geprüft.[3]) Die van der Waalssche Zustandsgleichung könnten wir hier nicht brauchen, denn trotz des großen *qualitativen* Wertes, den die van der Waalssche Gleichung offenbart, und den scheinbaren Charakter des wirklichen, weicht sie zahlenmäßig stark von ihnen ab.[4]) Für *quantitative* Untersuchungen ist es also nötig, die van der Waalssche Gleichung zu verlassen.

Als Zustandsgleichung habe ich die Gleichung von Kamerlingh Onnes benutzt. Diese Gleichung ist so gewählt, daß

1) Weiter unten finden wir das auf eine andere Weise bestätigt.

2) Selbstverständlich für eine bestimmte Temperatur.

3) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chemie 91. p. 641—675. 1916.

4) Wenn man z. B. die Flüssigkeitsdichte berechnet mit Hilfe der durch das Experiment gegebenen Dampfdichte, so erhält man bisweilen Differenzen von 33 Proz. zwischen der berechneten und wirklichen Flüssigkeitsdichte.

die Koeffizienten sich über den größten Teil des *von den Beobachtungen* umfaßten Temperaturgebietes mit genügender Sicherheit bestimmen lassen. Die Glieder dieser Formel werden zu einem nur innerhalb des Gebietes der Beobachtung gültigen Polynom zusammengezogen:

$$pv = A\left\{1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^4} + \frac{E}{v^5} + \frac{F}{v^6}\right\}.$$ [1])

Die Koeffizienten A, B usw. werden Virialkoeffizienten genannt und als Polynome nach T dargestellt; dabei ist, wenn durch geeignete Experimente festgestellt worden ist, daß die Avogadrosche Skala mit der Kelvinschen Skala zusammenfällt, was Kamerlingh Onnes voraussetzt: $A = RT$ zu setzen. Mit

$$K_4 = \frac{RT_4}{p_4 v_4}$$

wird die *reduzierte* Zustandsgleichung:

$$\mathfrak{P}\frac{v}{K_4} = t\left\{1 + \mathfrak{B}\frac{K_4}{v} + \mathfrak{C}\frac{K_4^2}{v^2} + \mathfrak{D}\frac{K_4^4}{v_4} + \mathfrak{E}\frac{K_4^5}{v^5} + \mathfrak{F}\frac{K_4^6}{v^6}\right\},$$

wo $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{C}$ ... die reduzierten Virialkoeffizienten, nach dem Muster:

$$\mathfrak{B} = b_1 + \frac{b_2}{t} + \frac{b_3}{t^2} + \frac{b_4}{t^4} + \frac{b_5}{t^6}$$

gebildet sind.

Die Koeffizienten sind so gewählt, daß sie sich bei den Beobachtungen von Amagat über H_2, O_2, N_2, $C_4H_{10}O$, von Ramsay und Young über $C_4H_{10}O$ und von Young über Isopentan möglichst gut anschließen. Weiter sind noch abgesondert für H_2 zwischen 0° und 200,25°, für N_2 zwischen 0° und 199,5°, für O_2 zwischen 0° und 258° und für CO_2 zwischen 0° und 258° die Koeffizienten des Polynoms berechnet:

$$pv_A = A + \frac{B}{v_A} + \frac{C}{v_A^2} + \frac{D}{v_A^4} + \frac{E}{v_A^5} + \frac{F}{v_A^6},$$

wo:

$$v_A = \frac{10^{-3}}{\varrho}\,1{,}9771$$

und ϱ die Dichte darstellt (ϱ^g = Gramm pro Kubikzentimeter).

---

1) Vgl. H. Kamerlingh Onnes u. W. H. Keesom, Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften. Art. V, 10. p. 728 usw.

Für CO_2 sind für vier Temperaturen *in dem Sättigungsgebiet* die Virialkoeffizienten A, B ... berechnet.[1]) Ich habe deshalb meinen Satz an Kohlensäure prüfen können.

Da die mittlere Dichte der Kapillarschicht oder ihr reziproker Wert, das spezifische Volumen, selbstverständlich von der Lage der Kugelflächen abhängig ist, die die Kapillarschicht begrenzen, könnte man meinen, daß mein Satz inhaltlos sei. Hierzu bemerke ich, daß der Wert des Satzes darin besteht, daß man die Grenzen der Kapillarschicht so wählen kann, daß gleichzeitig ihr spezifisches Volumen und der Druck in der Längsrichtung durch den besagten Punkt des labilen Teiles der Isotherme gegeben ist, während auf diese Weise *die Dicke der Kapillarschicht denselben Wert erhält, wie auf andere Weise gefunden ist*, und überdies der Radius des kleinsten Flüssigkeitströpfchen oder kleinsten Dampfbläschen nun wieder gehörigerweise denselben Wert erhält als die Dicke der Kapillarschicht.

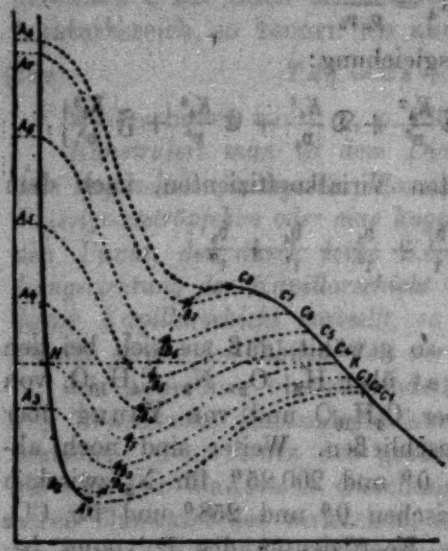


Fig. 4.

Mein Satz besteht also im folgenden: Wenn z. B. in der Fig. 4 A_6, B_6 und C_6 Punkte darstellen bzw. auf dem Flüssigkeitsast, auf dem labilen Teil und auf dem Dampfast, *für die das thermodynamische Potential denselben Wert hat*, so geben die Koordinaten des Punktes B_6 den Zustand einer gekrümmten Kapillarschicht an (Druck in der Längsrichtung und spezifisches Volumen), während die Punkte A_6 und C_6 die Zustände der Flüssigkeit und des Dampfes, zwischen denen die Kapillarschicht liegt, angeben (Flüssigkeitstropfen). Für die Dreizahlpunkte, wie A_3, B_3 und C_3, wo A_3 und C_3 *unterhalb* des geradlinigen Stückes HK der empirischen

1) Verslagen K. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam, 29. Juni 1901, p. 136—158.

Isotherme liegen und wofür das thermodynamische Potential denselben Wert hat, gilt eine ähnliche Bemerkung wie oben, aber nur bezüglich einer Dampfblase.

Ebenso wie bei der ebenen Kapillarschicht denken wir uns wieder eine Teilfläche im Innern der Kapillarschicht parallel ihrer Grenzen, derart, daß, wenn die Kapillarschicht weggenommen würde und die homogenen Phasen der Flüssigkeit bzw. des Dampfes bis zu dieser Fläche fortgesetzt würden, die Gesamtmasse der Materie sich nicht änderte. Bei einer kugelförmigen Flüssigkeitsmasse bzw. Dampfmasse, wie wir uns hier denken, soll der Radius dieser Fläche der Radius des Flüssigkeitströpfchens bzw. der Dampfblase heißen.[1]) In Fig. 4 stellt die Kurve $A_8 H A_1 F C_8 K C_1$ eine Isotherme dar.[2]) H und K stellen die flüssige bzw. dampfförmige Phase bei *ebener* Begrenzung (also getrennt durch eine ebene Kapillarschicht) dar. Das thermodynamische Potential hat nun in den Punkten H und K denselben Wert. Es gibt aber, wie schon bemerkt, auf der Isotherme zwischen H und K noch einen dritten Punkt F, wo das thermodynamische Potential wieder denselben Wert hat wie in H und K. Ich fand nun daß der Druck in F[3]) gleich dem Druck in der Längsrichtung der zugehörigen Kapillarschicht gesetzt werden kann.[4]) Ich habe diesen Druck durch $\bar{p}_7$ angegeben, weil er ein mittlerer Druck ist. Wir wollen aber hier den Strich weglassen und einfach schreiben p_7. Die drei Punkte H, F und K bestimmen also eindeutig den Zustand von drei Phasen, deren thermodynamische Potentiale denselben Wert haben: zwei homogene Phasen H und K und die Kapillarschicht zwischen ihnen. Man kann aber weiter gehen und die Betrachtung in der folgenden Weise verallgemeinern:

Jede Dreizahl Punkte, wofür das thermodynamische Potential denselben Wert hat wie $A_7 B_7 C_7$, entspricht, wenn A_7 und C_7 oberhalb des geradlinigen Stückes HK der empirischen Isotherme liegen, einem Flüssigkeitströpfchen derart, daß der Zu-

1) Die hier definierte Größe können wir selbstverständlich auch den Radius der Kapillarschicht nennen.

2) Beziehung zwischen Druck und Volumen.

3) Also die Ordinate von F.

4) Hiermit ist die Kapillarschicht gemeint, die sich zwischen den homogenen Phasen H und K befindet, also die *ebene* Kapillarschicht.

stand innerhalb dieses Tröpfchens, des Dampfes, welchen es umhüllt, und der Zustand der Kapillarschicht zwischen ihnen, durch die Lage dieser Dreizahl Punkte eindeutig bestimmt ist. Die Ordinaten dieser Dreizahl Punkte geben nämlich den Druck und den reziproken Wert der Dichte in der Flüssigkeit, in dem Dampf und in der Kapillarschicht.[1]) *Ebenso entspricht jeder Dreizahl Punkte, wie A_3, B_3, C_3, wo A_3 und C_3 unterhalb des geradlinigen Stückes HK der empirischen Isotherme liegen, während wieder das thermodynamische Potential in diesen Punkten denselben Wert hat, eine kugelförmige Dampfblase. Der Zustand dieser Dampfblase, der Kapillarschicht und der Flüssigkeit, welche die Dampfblase umhüllt, ist wieder durch die Lage der Dreizahl Punkte A_3, B_3 und C_3 eindeutig bestimmt.*

Die Punkte des labilen Teiles der Isotherme zwischen A_1 und F geben also durch ihre Lage den mittleren Druck und die mittlere Dichte[2]) der Kapillarschichten einer Reihe von Dampfblasen. Punkt A_1 entspricht der kleinsten Flüssigkeitsdichte. Wird die Dichte noch kleiner, so entstehen Dampfblasen maximaler Krümmung. F korrespondiert mit der gewöhnlichen *ebenen* Kapillarschicht. Die Punkte zwischen F und C_3 geben ebenso durch ihre Lage den mittleren Druck und die mittlere Dichte der Kapillarschichten einer Reihe von Flüssigkeitströpfchen. In der unmittelbaren Nähe von C_3 (links) liegt der Punkt, der durch seine Lage den Zustand der Kapillarschicht des Flüssigkeitströpfchens maximaler Krümmung gibt.

Sind ϱ_1 und ϱ_2 die Dichte der Flüssigkeit bzw. des Dampfes, zwischen der die Kapillarschicht gelegen ist, so haben wir die Grenzen der *ebenen* Kapillarschicht immer so genommen, daß ihre mittlere Dichte ϱ die halbe Summe von ϱ_1 und ϱ_2 wird, oder:

$$\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}.$$

Soll nun die Dichte im Punkte F (Fig. 5) denselben Wert haben wie die mittlere Dichte der ebenen Kapillarschicht, so

---

1) Für die Kapillarschicht kommt selbstverständlich eine *mittlere* Dichte in Betracht.

2) Die mittlere Dichte ist nämlich der reziproke Wert des spezifischen Volumens.

müssen wir deshalb zeigen können, daß diese Dichte, die wir ϱ_3 nennen wollen, gegeben ist durch:

$$\varrho_3 = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}.$$

Das würde also die folgende Eigenschaft der Isotherme involvieren[1]):

Für die drei homogenen Phasen (Fig. 5) *H*, *F* und *K*, von welchen zwei stabil sind und die (gewöhnliche) gesättigte

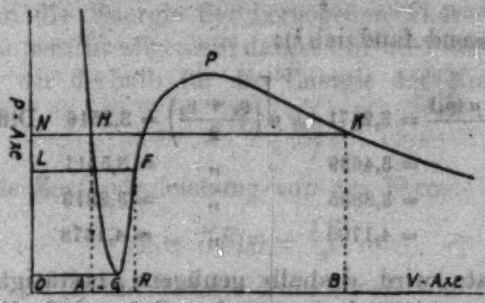


Fig. 5.

Flüssigkeit bzw. Dampf bilden, während eine labil ist (*F*), hat das thermodynamische Potential denselben Wert. Die Dichte der dritten Phase (*F*) ist die halbe Summe der Dichten der zwei stabilen Phasen, oder die Ordinaten *A*, *B* und *B* der Punkte *H*, *F* und *K* liegen harmonisch mit Null auf der *v*-Achse (Fig. 5).

Ich habe nun diese erste Folgerung des Satzes an Kohlensäure geprüft mit Hilfe der Zustandsgleichung von Kamerlingh Onnes. Erstens habe ich mich überzeugt, daß der Teil der Isotherme HA_1FC_2K (Fig. 4) oder *HGFPK* (Fig. 5) nach der Formel von Kamerlingh Onnes wirklich die in Figg. 4 und 5 ähnliche Form hat. Ist weiter $\mu(\varrho_1)$ der Wert des thermodynamischen Potentials der Flüssigkeit, $\mu(\varrho_2)$ der des Dampfes, so muß man deshalb nach dem Obigen haben:

$$\mu(\varrho_1) = \mu(\varrho_2) = \mu\left(\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}\right).$$

Die erste Forderung, nämlich $\mu(\varrho_1) = \mu(\varrho_2)$, ist nichts anderes als das Kriterium Maxwell-Clausius. Für 20° fand

1) Da die Berechnungen meinen Satz bestätigen ist es nämlich möglich, daß auch ohne die anderen Bedingungen, die ich voraussetzte, der Satz bewiesen werden kann.

ich $\mu(\varrho_1) = 3{,}886$ und $\mu(\varrho_2) = 3{,}885$. Für 30°: $\mu(\varrho_1) = 4{,}1678$ und $\mu(\varrho_2) = 4{,}1722$. Für 0° und 10° befriedigte die Zustandsgleichung diese Bedingung weniger gut. Ich habe darum die Mittelwerte genommen. Für 0°:

$$\frac{\mu(\varrho_1) + \mu(\varrho_2)}{2} = 3{,}2471$$

und für 10°:

$$\frac{\mu(\varrho_1) + \mu(\varrho_2)}{2} = 3{,}4639.$$

Zusammenfassend fand ich[1]):

Temperatur					
0°	$\frac{\mu(\varrho_1) + \mu(\varrho_2)}{2} = 3{,}2471$		$\mu\left(\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}\right) = 3{,}2516$	Differenz	0,0045
10°	„	$= 3{,}4639$	„	$= 3{,}5511$	„ 0,0873
20°	„	$= 3{,}8855$	„	$= 3{,}8813$	„ −0,0042
30°	„	$= 4{,}1700$	„	$= 4{,}1678$	„ 0,0064

Mein Satz wird deshalb genügend bestätigt. Für die *ebene* Kapillarschicht bedeutet der Satz, daß die Ordinate des Punktes F, wo das thermodynamische Potential denselben Wert hat, wie in H und K (Fig. 5), also RF den Druck p_T in der Längsrichtung der Kapillarschicht angibt. Ist die Zustandsgleichung allgemein vorgestellt durch: $p = \varphi(\varrho)$ (für eine bestimmte Temperatur) so können wir deshalb setzen:

$$p_T = \varphi\left(\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}\right).$$

Nun hat weiter, wie wir schon oben bemerkten, das thermodynamische Potential sowohl in den *homogenen* Phasen wie in der Kapillarschicht dazwischen denselben Wert[2]); deshalb:

$$\mu(\varrho_1) = \mu(\varrho_2) = \mu(\varrho_3) = \mu\left(\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}\right)$$

oder:

$$\varepsilon_1 - T\eta_1 + p_1 v_1 = \varepsilon_2 - T\eta_2 + p_2 v_2 = \varepsilon_3 - T\eta_3 + p_3 v_3$$
$$= \varepsilon - T\eta + p_T v = \mu = \text{thermodynamisches Potential der Kapillarschicht.}$$

Kraft (28a) finden wir:

$$d\mu = -\eta\, dt + v\, dp_T,$$

---

1) Für die Besonderheiten dieser Berechnungen vergleiche man Zeitschr. f. physik. Chemie 94. p. 651—655. 1916. L. c. habe ich auch meine Theorie geprüft an Flüssigkeitströpfchen und Dampfbläschen.

2) G. Bakker, Ann. d. Phys. 48. p. 780. 1915.

während selbstverständlich:

$$d\mu_2 = -\eta_2\, dt + v_2\, dp_2 \text{ (homogene Phase)}.$$

Ist also $v = v_2$ und $p_T = p_2$, so erhalten wir: $\eta = \eta_2$, aber dann auch: $\varepsilon = \varepsilon_2$. Betrachten wir deshalb über ein gewisses Temperaturbereich die Dicke der Kapillarschicht als eine Konstante, was jedenfalls gestattet ist, so können wir für diesen Temperaturbereich die Energie der Kapillarschicht demselben Werte zuschreiben wie die der homogenen Phase in F. Wenn die Energie der homogenen Phase für eine bestimmte Temperatur allgemein dargestellt wird durch: $\varepsilon = \chi(\varrho)$, so erhalten wir deshalb für die Energie der Kapillarschicht:

$$\varepsilon = \chi\left(\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}\right).$$

War die Zustandsgleichung von der Form:

$$p = TF(v) - \frac{f(t)}{v^2},$$

wo $F(v)$ und $f(t)$ unbekannte Funktionen von v bzw. t darstellen, so wäre bekanntlich die Energie ε gegeben durch den Ausdruck:

$$\varepsilon = \varphi(t) - \frac{f(t) - tf'(t)}{v}\ ^1) = \varphi(t) - A\varrho,$$

wo A eine Temperaturfunktion bedeutet.

Unter dieser Annahme wird also:

$$\Delta\varepsilon = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - \varepsilon = -A\left\{\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} - \varrho\right\} = 0.$$

Indessen hatte Happel[2]) gezeigt, daß die Zustandsgleichung nicht so einfach sein kann.

In der Laplaceschen Theorie wird der Radius der Wirkungssphäre der Attraktionskräfte als groß gegen einen mittleren Abstand der Molekeln angenommen. Deshalb ist in dieser Theorie die Kohäsion dem Quadrate der Dichte proportional. Ist aber der Radius der Wirkungssphäre, wie wir in früheren Arbeiten fanden, von der Ordnung von ein oder zwei Molekularabständen der Flüssigkeit, so wird die Kohäsion allein verursacht durch die Attraktion der Molekelschichten, welche nahe aneinander liegen, und in erster An-

1) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **12**. p. 283. 1893.

2) H. Happel, Drudes Ann. **18**. p. 340. 1904. Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **91**. p. 574. 1916.

näherung wird die Kohäsion nicht proportional dem Quadrate der Anzahl der Molekeln auf eine Einheitsfläche aber proportional dem Quadrate des Ausdruckes $\varrho^{2/3}$; die Formel für die Kohäsion würde deshalb gegeben sein durch: $K = A\varrho^{4/3}$, wo A eine Temperaturfunktion oder Konstante bedeutet. Gewiß liegt die Wahrheit zwischen den Ausdrücken $A\varrho^2$ und $A\varrho^{4/3}$. Im letzteren Falle erhalten wir z. B. für die innere Verdampfungswärme:

$$r_i = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = A\left(\sqrt[3]{\varrho_1} - \sqrt[3]{\varrho_2}\right), \tag{29a}$$

da nun allgemein:

$$\varepsilon = f(t) - A\sqrt[3]{\varrho}. \tag{29}$$

Mit Hilfe der von mir berechneten Werte für die innere Verdampfungswärme von Benzol finde ich z. B.:

$t =$	20°	50°	80°	275°	
$\frac{r_i}{\sqrt[3]{\varrho_1} - \sqrt[3]{\varrho_2}} =$	$46{,}3 \cdot 10^8$	$46{,}26 \cdot 10^8$	$46{,}1 \cdot 10^8$	$45{,}93 \cdot 10^8$	(Erg × cm)

Die Relation (29a) mit A als Konstante ist schon durch Mills[1]) für die meisten nicht assoziierten Körper als gültig befunden. Nach (29) finden wir für den Ausdruck $\Delta\varepsilon/r_i$ in der Relation (24):

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = \frac{\sqrt[3]{\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}} - \frac{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}}{2}}{\sqrt[3]{\varrho_1} - \sqrt[3]{\varrho_2}}.$$

Das gibt für Benzol:

$t =$	5,4°	20°	50°	80°	100°	150°	200°	250°	275°
$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} =$	0,3	0,277	0,269	0,259	0,250	0,224	0,191	0,140	0,092

Setzen wir:

$$\frac{4\left(H - T\frac{dH}{dt}\right)}{r_i(\varrho_1 - \varrho_2)} = \zeta' \qquad (H = \text{Oberflächenspannung}),$$

wo die Strecke ζ' also die Dicke der Kapillarschicht angeben würde, wenn $\Delta\varepsilon/r_i =$ Null wäre[2]), und setzen wir weiter:

---

1) J. E. Mills, Molekular Attraktion. Journ. physik. Chemie 8. p. 383—415. 1904.

2) Vgl. oben Relation (24).

$$\frac{\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2}}{\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} - 2 \cdot \frac{\Delta s}{r_i}} = p,$$

so erhalten wir für die Dicke der Kapillarschicht: $\zeta = p\zeta'$.[1])

Für Benzol finden wir:

$t =$	5,4°	20°	50°	80°	100°	150°	200°	250°	275°
$p =$	2,4	2,24	2,18	2,09	2,02	1,87	1,74	1,61	1,53

Mit

$$H - T\frac{dH}{dt} = 66{,}4$$

und $r_i = 346{,}6 \cdot 10^7$ erg[1]) erhalten wir bei 5,4°:

$$\zeta' = \frac{4\left(H - T\frac{dH}{dt}\right)}{r_i(\varrho_1 - \varrho_2)} = \frac{4 \cdot 66{,}4}{346{,}6 \cdot 1} \cdot 10^{-7} = 0{,}8\ \mu\mu.$$

Auf ähnliche Weise berechnen wir für:

$$t = 20°: \quad \zeta' = \frac{4 \cdot 71{,}87}{412{,}6 \cdot 0{,}88} \cdot 10^{-7} = 0{,}8\ \mu\mu;$$

und weiter:

$$t = 50°: \quad \zeta' = \frac{4 \cdot 67{,}62}{391{,}39 \cdot 0{,}85} \cdot 10^{-7} = 0{,}82\ \mu\mu;$$

$$t = 80°: \quad \zeta' = \frac{4 \cdot 66{,}89}{36{,}6 \cdot 0{,}81} \cdot 10^{-6} = 0{,}90\ \mu\mu;$$

$$t = 100°: \quad \zeta' = \frac{4 \cdot 60{,}91}{345{,}24 \cdot 0{,}788} \cdot 10^{-7} = 0{,}9\ \mu\mu;$$

$$t = 150°: \quad \zeta' = \frac{4 \cdot 58{,}04}{297{,}6 \cdot 0{,}7166} \cdot 10^{-7} = 1{,}09\ \mu\mu;$$

$$t = 200°: \quad \zeta' = \frac{4 \cdot 53{,}52}{253{,}58 \cdot 0{,}626} \cdot 10^{-7} = 1{,}35\ \mu\mu;$$

$$t = 250°: \quad \zeta' = \frac{4 \cdot 45{,}97}{177{,}8 \cdot 0{,}4753} \cdot 10^{-7} = 2{,}18\ \mu\mu;$$

$$t = 275°: \quad \zeta' = \frac{4 \cdot 38{,}96}{116{,}02 \cdot 0{,}3258} \cdot 10^{-7} = 4{,}12\ \mu\mu.$$

---

1) Da

$$S = \frac{2}{(\varrho_1 + \varrho_2)\zeta}$$

können wir nämlich (10) in der Form:

$$\frac{\Delta s}{r_i} = \frac{1}{2}\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} - \frac{2\left(H - T\frac{dH}{dt}\right)}{\zeta(\varrho_1 + \varrho_2)r_i}$$

bringen.

Das gibt mit Hilfe der p-Werte:

$t =$	5,4°	20°	50°	80°	100°	150°	200°	250°	275°
$\zeta =$	1,9	1,8	1,88	1,88	1,83	2,0	2,3	3,5	6,3 $\mu\mu$.

Vom Schmelzpunkte bis ca. 200° fanden wir, daß ζ' in der Nähe von 1 $\mu\mu$ liegt und der hier berechnete Wert bis 200° in der Nähe von 2 $\mu\mu$ bleibt. Für die Dicke der Kapillarschicht von Benzol zwischen dem Schmelzpunkte und 200° können wir also nach unseren Berechnungen eine Strecke von ca. 1,5 Millimikron nehmen. Bei höheren Temperaturen wird aber die Dicke der Kapillarschicht größer. So ist z. B. nach Obigem bei 275°, also 13,5° unterhalb der kritischen Temperatur, der Wert von ζ zwischen 4 und 6 Millimikron gelegen.

Die Stärke der Kapillarschicht kann auch angegeben werden durch die Zahl ihrer Molekularschichten $\mathfrak{N}$. Mit Hilfe von (24a) und den A- und B-Werten (vgl. oben) und (27) habe ich für Benzol erhalten[1]):

$t =$	5,4°	20°	50°	80°	100°	150°	200°	250°	275°
$n =$	1,8	1,7	1,8	1,98	2,04	2,4	3,15	4,15	8,5
$\mathfrak{N} =$	2,8	2,5	2,6	2,7	2,7	3	3,7	4,5	8,8

Während also beim Schmelzpunkt die Kapillarschicht von Benzol nicht stärker ist als 2—3 Molekelschichten, so wird ihre Stärke bei 275° 8—9 Molekelschichten. Auf ähnliche Weise fand ich für Äther (l. c.):

$t =$	0°	20°	50°	80°	120°	150°	170°	190°	193°
$n =$	1,64	1,93	1,93	2,08	2,51	3,40	5,02	11,5	24,4
$\mathfrak{N} =$	2,3	2,7	2,6	2,6	2,9	3,8	5,4	11,7	24,6

Während also bei einer reduzierten Temperatur von 0,575 (0° C) die Kapillarschicht von Äther nur 2 Molekeln stark ist, wird ihre Stärke 0,8° unterhalb der kritischen Temperatur 24.

Ein Körper, dessen Kapillarschichtdicke wir sehr nahe an der kritischen Temperatur berechnen können, ist Kohlensäure. L. c. fand ich[2]):

$t =$	−25°	−10°	0°	10°	20°	28°	30°	31,12°
$\frac{T}{T_k} =$	0,815	0,864	0,897	0,920	0,963	0,989	0,995	0,999
$n =$	3,2	3,4	3,6	4,9	7,07	13,5	27	348
$\mathfrak{N} =$	3,8	3,9	4	5,3	7,4	13,77	27,2	348

1) G. Bakker, Zeitschr. f. physik Chemie 91. p. 581ff. 1916.

2) Für die Besonderheiten dieser Berechnung vgl. l. c. p. 584 u. 585.

und weiter:

$\zeta' = 1{,}07$	1,107	1,23	1,63	2,39	4,6	10,8	176 $\mu\mu$
$\zeta = 1{,}97$	1,91	2,03	2,64	3,83	7,13	16,52	211 $\mu\mu$

Wir sehen also auch bei Kohlensäure, daß bis ca. $T = 0{,}9\,T_k$ die Kapillarschicht nicht stärker wird als ca. 4 Molekularschichten, um sich zwischen $T = 0{,}9\,T_k$ und $T = 0{,}999\,T_k$ von 3—4 bis ca. 350 Molekelschichten zu verbreitern, während die Dicke der Kapillarschicht sich ändert von ca. 1,5 $\mu\mu$ bis 200 $\mu\mu$. Es würde aber voreilig sein, hieraus auf eine Vergrößerung der Wirkungssphäre mit der Temperatur zu schließen; denn die bekannten Untersuchungen von Smoluchowski lehren, daß noch andere Ursachen für die gefundene Verbreiterung der Kapillarschicht in der Nähe der kritischen Temperatur in Frage kommen. Die Dicke ζ der Kapillarschicht kann für Kohlensäure noch auf andere Weise wie oben bestimmt werden. Hierzu gehen wir von der Formel aus:

$$\zeta = \frac{H}{p_N - p_T} \qquad \text{(vgl. § 1)}, \tag{1}$$

wo H die Oberflächenspannung, p_N den Dampfdruck und p_T den Druck in der Längsrichtung der Kapillarschicht darstellt. Wenn die Zustandsgleichung für die *homogene* Phase gegeben ist als: $p = f(v,t)$ oder $p = \varphi(\varrho,t)$ $\{\varrho = \text{Dichte}\}$, so wird p_T gegeben durch:

$$p_T = \varphi\left(\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}, t\right). \quad ^{1})$$

Als Zustandsgleichung nehmen wir wieder die Gleichung von Kamerlingh Onnes [2]) für CO_2. Auf diese Weise fand ich [3]):

$t =$	0	10	20	25° [4])	
$p_N =$	34,3 Atm.	44,2 Atm.	56,3 Atm.	63,3 Atm.	(Amagat)
$p_T =$	7,46 „	25,617 „	51,79 „	62,5 „	
$p_N - p_T =$	$26{,}84 \cdot 1{,}0133 \cdot 10^6$	$18{,}84 \cdot 10^6$	$4{,}57 \cdot 10^6$	$0{,}8106 \cdot 10^6$	(dyne, qcm)
H (Verschaffelt) =	4,41	2,713	1,144	0,572	
$\zeta =$	$\frac{4{,}41}{27{,}19} \cdot 10^{-6} = 1{,}6\ \mu\mu$	1,5 $\mu\mu$	2,5 $\mu\mu$	7,06 $\mu\mu$	

1) Vgl. oben; ϱ_1 = Dichte der Flüssigkeit, ϱ_2 = Dichte des Dampfes.

2) Verslagen der K. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam. 29. Juni 1901. p. 136—158.

3) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chemie 91. p. 588ff. 1916.

4) Da Kamerlingh Onnes die Gleichung für 25° nicht unmittelbar gibt und die Berechnung der Virialkoefficienten sehr mühsam ist, habe ich für die Berechnung von ζ bei 25° die Gleichung von Sarau benutzt.

Bei unserer vorletzten Methode zur Bestimmung der Dicke der Kapillarschicht haben wir von zwei Formeln für die potentielle Energie Gebrauch gemacht; nämlich von den Formeln:

$$\varepsilon = -A\varrho \quad \text{und} \quad \varepsilon = -A\sqrt[3]{\varrho}$$

(bis auf eine Temperaturkonstante).

Die Formeln sind Extreme. Die zugehörigen Werte der Dicke der Kapillarschicht waren bis zu der reduzierten Temperatur 0,9:1 bzw. 2 Millimikron. Wo wir nun mit Hilfe der Gleichung:

$$\zeta = \frac{H}{p_N - p_T}$$

für CO_2 bei $\vartheta = 0{,}897$ den Wert 1,6 Millimikron erhalten, sehen wir, daß die verschiedenen Werte sich sehr gut an-anschließen.

Wenn wir obige Berechnungen zusammenfassen, erhalten wir folgende Tabelle, wo ϑ die reduzierte Temperatur darstellt:

C_2H_6 Schmelzp.) $t = 5{,}4°$	C_2H_6	Äther	Äther	C_2H_6	C_2H_6	Äther	C_2H_6	Äther	CO_2	Äther	C_2H_6
$\vartheta = 0{,}493$	0,575	0,584	0,627	0,629	0,664	0,691	0,753	0,755	0,815	0,841	0,842
$\zeta = 1{,}9\ \mu\mu$	1,8	1,74	1,87	1,88	1,82	2,04	2	1,83	1,97	2,08	2,3
$n = 1{,}8$	1,8	1,64	1,93	1,98	2,04	1,93	2,4	2,08	3,2	2,51	3,15
$\mathfrak{R} = 2{,}8$	2,6	2,3	2,7	2,7	2,7	2,6	3	2,6	3,8	2,9	3,7

CO_2	CO_2	Äther	CO_2	C_2H_6	Äther	CO_2	C_2H_6	CO_2	Äther	CO_2	Äther	CO_2
$\vartheta = 0{,}864$	0,897	0,905	0,929	0,931	0,948	0,963	0,976	0,989	0,990	0,995	0,997	0,999
$\zeta = 1{,}91\ \mu\mu$	2,03	2,72	2,64	3,5	3,93	3,83	6,3	7,13	8,66	16,52	18,89	211
$n = 3{,}4$	3,6	3,40	4,9	4,15	5,02	7,07	8,5	13,5	11,5	27	24,4	348
$\mathfrak{R} = 3{,}9$	4	3,8	5,3	4,5	5,4	7,4	8,8	13,77	11,7	27,2	24,6	348

Für ζ' finden wir in derselben Ordnung:

$\zeta' = 0{,}8$	0,8	0,8	0,89	0,9	0,9	1,02	1,09	0,97	1,09	1,2	1,35
1,107	1,23	1,65	1,63	2,18	2,47	2,39	4,12	4,6	5,7	10,8	176 $\mu\mu$

Während also in der Nähe des Schmelzpunktes und im allgemeinen bei Temperaturen unterhalb der reduzierten Temperatur 0,9 die Dicke der Kapillarschicht von der Ordnung 1,5 $\mu\mu$ ist, wird sie in der unmittelbaren Nähe der kritischen Temperatur von der Ordnung der halben Wellenlänge des violetten Lichtes, so daß die Zahl der Molekelschichten beim

Schmelzpunkt 2—3 ist, um in der unmittelbaren Nähe der kritischen Temperatur von der Ordnung 300 zu werden (nämlich für CO_2 bei $\vartheta = 0{,}999$.)

Zusammenfassung.

1. Teilweise mit Hilfe des klassischen Agens, teilweise mit Hilfe der Thermodynamik ist vom Schmelzpunkte bis zu der kritischen Temperatur die Zahl der Molekelschichten in der Kapillarschicht bestimmt. Es wurde gefunden, daß diese Zahl beim Schmelzpunkt von der Ordnung 3 ist, während in der nächsten Nähe der kritischen Temperatur diese Zahl beträchtlich wird. Für die reduzierte Temperatur 0,999 wurde z. B. für CO_2 gefunden: 300—1800.

2. Thermodynamisch wird die Dicke der Kapillarschicht und die Zahl ihrer Molekelschichten berechnet und auf zweierlei Weise gefunden, daß die Dicke der Kapillarschicht für Temperaturen unterhalb $\vartheta = 0{,}9$ (reduzierte Temperatur) von der Ordnung 1,5 $\mu\mu$ ist. In der nächsten Nähe der kritischen Temperatur wurde für CO_2 bei $\vartheta = 0{,}999$ als Dicke der Kapillarschicht eine Strecke von der Ordnung der halben Wellenlänge des violetten Lichtes gefunden. Als Zahl der Molekelschichten der Kapillarschicht wurde beim Schmelzpunkte 2—3 berechnet, und in der unmittelbaren Nähe der kritischen Temperatur (CO_2 bei $\vartheta = 0{,}999$) wurde gefunden 300 (ca.).

3. Aus der Tatsache, daß die Kapillarschicht bei tiefen Temperaturen nur ca. 2—3 und im allgemeinen, ausgesondert in der Nähe der kritischen Temperatur, nur einzelne Molekelschichten stark ist, schließen wir, daß die Wirkungssphäre der Attraktionskräfte zwischen den Molekeln sich nicht viel weiter erstrecken kann als bis an die nächstliegenden Molekeln.

4. Das klassische Agens der alten Kapillartheorie kann nicht mehr seine ursprüngliche Bedeutung beibehalten; denn es setzt eine Wirkungssphäre voraus, welche sehr viel Molekeln umfaßt. Vielmehr müssen wir das klassische Agens auffassen als ein Medium *zwischen* den Molekeln (und zwischen den Atomen in dem Molekel), welches mathematisch dieselbe Rolle spielt wie das Medium der Faraday-Maxwellschen Theorie der Elektrizität und des Magnetismus.

(Eingegangen 5. November 1917.)

2. *Über die Äquipotentialflächen in der positiven Lichtsäule des Glimmstromes*[1]*;*

von Hans Salinger.

Einteilung.

Einleitung. I. Die Versuchsanordnung. — II. Die Darstellung der Gase. 1. Stickstoff. 2. Sauerstoff. — III. Die Resultate der Messungen. A. Die Messungen in Stickstoff und Luft. 1. Die Querspannung. 2. Der Spannungsverlauf quer zum Rohr. 3. Die Niveauflächen. 4. Die Messungen an der Anode. 5. Die Messungen in der Nähe der Rohrwand. 6. Negative Längspotentialdifferenzen. B. Die Messungen in Sauerstoff. — IV. Diskussion der Resultate. 1. Über die Verläßlichkeit der Sondenmessungen. 2. Über die freie Elektrizität. 3. Über die Stromdichte. 4. Über die Breite der positiven Lichtsäule. 5. Über die positive Lichtsäule im Sauerstoff. 6. Über die Vorgänge an der Anode. 7. Über den Einfluß der Rohrwand. — V. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Einleitung.

Die Potentialverteilung im Glimmstrom ist Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Fast sämtliche Autoren aber beschäftigen sich nur mit der Spannungsverteilung längs der Achse des als zylindrisch vorausgesetzten Entladungsrohres. Zur vollkommenen Kenntnis der Äquipotentialflächen gehören aber auch Messungen quer zur Achse, an denen es noch fast ganz fehlt. Zwar für den dunklen Kathodenraum liegen solche Messungen von Wehnelt[2]), an Oxydkathoden von Westphal[3]) vor. Aber für die positive Lichtsäule existieren nur ganz vereinzelte Beobachtungen.

Die älteste diesbezügliche Notiz stammt von Lehmann[4]), der nach einer indirekten Methode findet, daß die Niveauflächen ähnlich verlaufen wie die Schichtung, und die Vermutung ausspricht, daß die Schichtvorderflächen Niveauflächen

1) Vgl. die Dissertation, Berlin 1915.
2) A. Wehnelt, Ann. d. Phys. 10. p. 542. 1902.
3) W. Westphal, Ann. d. Phys. 27. p. 571. 1908.
4) O. Lehmann, Wied. Ann. 55. p. 361. 1895.

sein könnten. Doch beziehen sich seine Messungen auf den diskontinuierlichen Strom einer magnetelektrischen Maschine. Dann findet Mebius[1]), daß die Äquipotentialflächen nahe der Anode zu dieser konkav wären, ohne weitere Einzelheiten anzugeben. Auch er hält es für wahrscheinlich, daß die Schichten Niveauflächen darstellen. Willows[2]) mißt den Gradienten längs der Achse, $\partial\varphi/\partial x$, an verschiedenen Stellen eines Querschnittes nahe an der Anode, sagt aber nur, daß in diesem Querschnitt $\partial\varphi/\partial x$ nicht konstant sei. Endlich zeichnet Marsh[3]) die Niveauflächen an der Anode. Sie sind wie bei Mebius konkav zu derselben. Seine Messungen sind aber nur bei Drucken zwischen 0,005 und 0,001 mm angestellt, wo kein positives Licht mehr vorhanden ist.

An einer genauen Kenntnis der Potentialverteilung in der positiven Säule mangelt es also noch. Die vorliegende, von Herrn Prof. Wehnelt angeregte Arbeit will diese Lücke ausfüllen, da eine solche Kenntnis unentbehrlich ist für die Berechnung der freien Elektrizität und der Stromdichte in der Entladung, und für viele andere Zwecke.

Die Niveauflächen sind natürlich abhängig von der Gestalt des Rohres und der Elektroden. Um möglichst übersichtliche Verhältnisse zu haben, wurde im folgenden der Fall eines zylindrischen Rohres untersucht, dessen Endflächen die Elektroden bilden.

I. Versuchsanordnung.

Fig. 1 zeigt das Entladungsrohr. Die Elektroden waren in üblicher Weise durch ein dünnes Glasrohr g in konstanter Entfernung gehalten und mit Hilfe eines Magneten und eines Stückes Eisen a_1 beweglich. Sie bestanden aus Aluminiumscheiben, die mit Glimmer hinterlegt waren; ihr Durchmesser war so gewählt, daß sie möglichst gut in das Rohr hineinpaßten, aber doch leicht darin verschiebbar waren. Das Rohr hatte einen Durchmesser von 4,5 cm. Der Abstand der Elektroden betrug 40 cm. Dieses Rohr war nach Angabe von Prof. Wehnelt so gebaut, daß Schliff- oder Kittstellen

1) C. A. Mebius, Bihang kongl. Svenska Vet.-Akad. Handlingar 24. p. 1. 1898. Beibl. 23. 1899.

2) R. S. Willows, Phil. Mag. 1. p. 250. 1900.

3) S. Marsh, Ann. d. Phys. 32. p. 520. 1910.

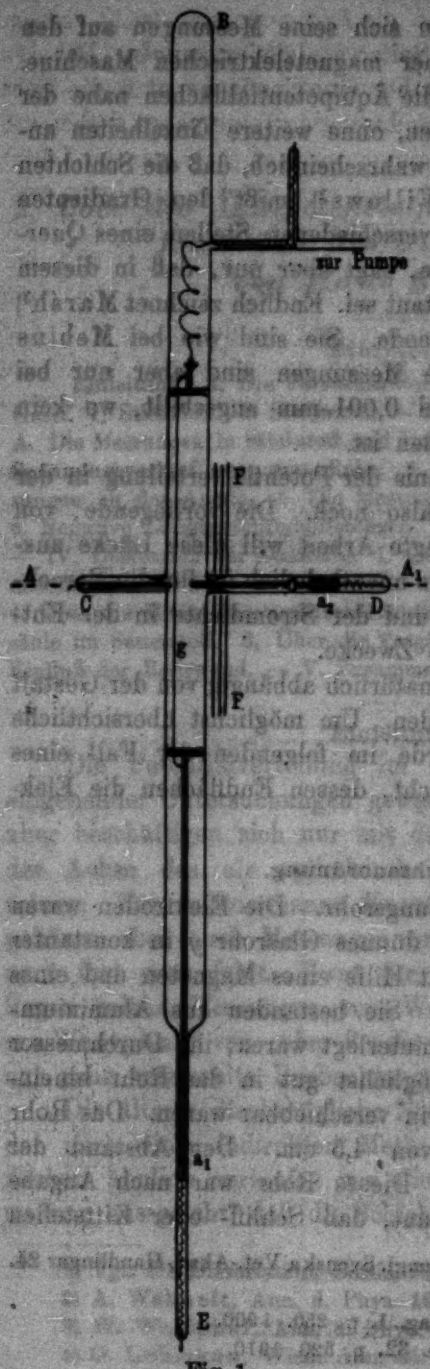


Fig. 1.

völlig vermieden waren, da die Versuche in verschiedenen Gasen angestellt werden sollten. Sollte es geöffnet werden, so wurde es bei *B*, *C*, *D*, *E* aufgeschnitten. Darauf konnten die Elektroden und Sonden herausgenommen und gereinigt werden.

Zur Messung der Potentialverteilung dienten Sonden. Über die Zulässigkeit dieser Methode wird weiter unten gesprochen werden. Zunächst wurde eine Sonde aus Platindraht von 0,1 mm Stärke verwandt, der durch ein aufgeschobenes, etwa 0,3 mm dickes Glasrohr geschützt war, bis auf eine kleine vorn angeschmolzene Platinkugel. Die Sonde war so dünn gewählt, um die Entladung möglichst wenig zu stören.[1]) Gemessen wurde die Potentialdifferenz zwischen dieser magnetisch durch das Eisenstückchen a_2 verschiebbaren Sonde und der „Gegensonde", die ähnlich gebaut war und fest in das Rohr eingeschmolzen wurde, so daß ihre Spitze nicht weit von der Rohrwand entfernt war, wie in Fig. 1 angegeben.

1) R. Reiger, Verh. d. D. Phys. Ges. 15. p. 271. 1913.

Es zeigte sich aber, daß die Meßsonde sich leicht verbog, wodurch die Stellung ihrer Spitze undefiniert wurde. Bei den meisten Messungen wurde daher eine Sonde benutzt, die quer durch das Entladungsrohr hindurchging [eine schon früher von Wehnelt[1]) benutzte Anordnung] und auf ihrer ganzen Länge durch Glasrohre (wieder von 0,3 mm Stärke) geschützt war. Nur in der Mitte war ein kleiner Goldtropfen t auf den Platindraht aufgeschmolzen, der nicht durch die beiderseits aufgeschobenen Glasrohre bedeckt wurde. (Vgl. Fig. 2, die einen Querschnitt durch das Entladungsrohr an der Stelle $A A_1$ darstellt.) Die Störung der Entladung war bei dieser Anordnung nicht stärker als bei der zuerst angegebenen und die Messung wurde sehr erleichtert.

Außen auf das Rohr geklebte Papierskalen ließen die Stellung der Eisenkerne a_1, a_2 und damit der Sonden und Elektroden bestimmen. Damit die Seitenrohre, in denen die Sonden sich befanden, das Spannungsfeld im Rohrinnern nicht verzerrten, waren sie in der in Fig. 2 angedeuteten Weise mit

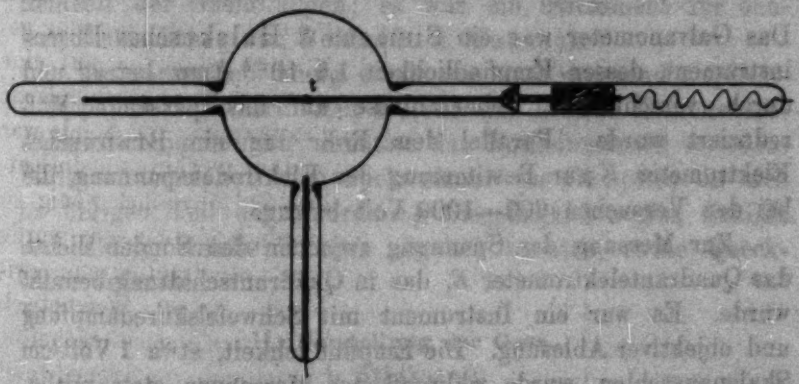


Fig. 2.

dem Hauptrohr verschmolzen. Vor Störungen durch den Magneten, der die Sonde verschob, wurde die Entladung durch die Eisenblechplatten $F F$ möglichst geschützt. Geerdete Stanniolringe verhinderten das Überkriechen von Ladungen auf der Außenwand des Rohres.

Fig. 3 gibt das Schaltungsschema. Der Strom wurde einer

1) A. Wehnelt, Verh. d. Phys. Ges. 13. p. 505. 1911.

Hochspannungsbatterie entnommen und ging darauf durch einen Amylalkoholwiderstand W_1 zur Kathode des Entladungsrohres, dann durch das Rohr, das Galvanometer G und ein zur Kontrolle der Stromkonstanz eingeschaltetes Telephon T zur Erde.

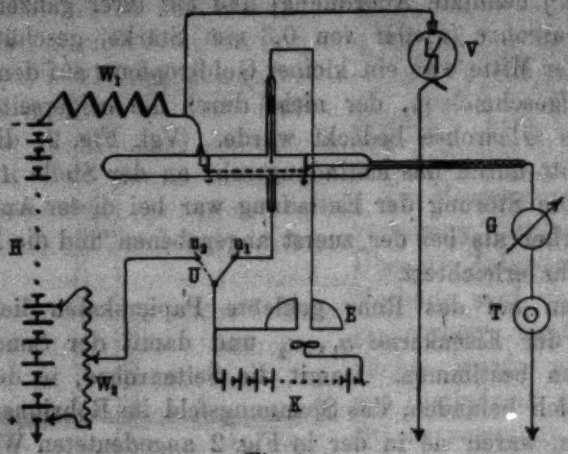


Fig. 3.

Das Galvanometer war ein Siemens & Halskesches Doseninstrument, dessen Empfindlichkeit $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ Amp. betrug und durch verschiedene Nebenschlüsse auf das passende Maß reduziert wurde. Parallel dem Rohr lag ein Braunsches Elektrometer V zur Bestimmung der Elektrodenspannung, die bei den Versuchen 600—1000 Volt betrug.

Zur Messung der Spannung zwischen den Sonden diente das Quadrantelektrometer E, das in Quadrantschaltung benutzt wurde. Es war ein Instrument mit Schwefelsäuredämpfung und objektiver Ablesung. Die Empfindlichkeit, etwa 1 Volt/cm Skalenausschlag, wurde während der Messungen stets mitbestimmt. Sollte, durch Verschiebung der Elektroden, die Potentialdifferenz zwischen zwei in aufeinander folgenden Querschnitten des Rohres liegenden Punkten bestimmt werden, so wurde der Umschalter U von u_1 nach u_2 umgelegt und das Elektrometer auf eine Spannung aufgeladen, die der Sonderspannung ungefähr gleich war, so daß das Elektrometer durch die Sonde nur auf einige Volt aufgeladen zu werden brauchte. Diese Spannung wurde entweder von einer besonderen Batterie geliefert, meist aber, da diese nicht verfügbar war, durch die Hochspan-

nungsbatterie H selbst vermittelst des Alkoholwiderstandes W_2, wie in der Figur angegeben.

Das Hilfspotential für die Elektrometernadel lieferte die Batterie K, die aus 120 Akkumulatoren bestand.

Da die Aufnahme einer Anzahl von Niveauflächen ziemlich zeitraubend ist, ist es nötig, auf gute Konstanz aller Versuchsbedingungen zu achten. Kurz nach Einschalten des Stromes ist die Länge der positiven Säule und damit auch die Lage der Schichtköpfe gewöhnlich ziemlich veränderlich, was wohl in einer Temperaturerhöhung seinen Grund hat. Es wurde daher stets erst einige Zeit gewartet, ehe die Messungen begannen. Der Strom wurde durch Variation des Widerstandes W_1 konstant gehalten. Ein Ballastvolumen von etwa 9 Liter Inhalt sorgte für unveränderlichen Druck. Außerdem war noch ein Mac Leod-Manometer angeblasen, ein Trockengefäß mit O_2P_5 und ein Spektralrohr, da die Entladung im Hauptentladungsrohr zu lichtschwach war, um spektroskopisch untersucht zu werden. Das Spektroskop diente zur Kontrolle der Reinheit der Gasfüllungen; es war ein Instrument für okulare Beobachtung von Schmidt & Haensch.

Die ganze Anordnung wurde mit einer rotierenden Quecksilberpumpe evakuiert. Ein U-Rohr, das in eine Kohlensäure-Äthermischung tauchte, schützte das Entladungsrohr mit dem Ballastvolumen und dem Spektralrohr vor Dämpfen, da sich im übrigen Teil der Anordnung Siegellackkittungen, Schliffe und Hähne, welche Dämpfe abgeben konnten, sowie Quecksilber befanden.

II. Darstellung der Gase.

1. Stickstoff.

Stickstoff wurde aus einer Bombe entnommen und darauf über glühendes Kupfer und durch ein Rohr mit P_2O_5 geleitet. Die Einrichtung war so getroffen, daß das Gas durch ein kleines Quecksilberpumpwerk dauernd in den Reinigungsröhren zirkulierte. Eine Beseitigung des im Stickstoff enthaltenen Argons wurde nicht versucht. Dann wurde das Gas in den evakuierten Entladungsraum eingelassen und dieser einige Male damit ausgespült. Die letzte Füllung wurde behalten und für die Versuche benutzt.

Spektroskopisch waren keine Verunreinigungen nachweisbar, auch Quecksilber nicht, obgleich das Gas im Reinigungsapparat damit in Berührung gewesen war. Übrigens wurde Quecksilberdampf auch bei den Versuchen in Luft stets ferngehalten, da er nach Heuse[1]) und Neubert[2]) auf die Potentialmessungen einen großen Einfluß hat.

Das Gas zeigte Schichtenbildung, die es auch bei weiterer Reinigung nicht zu beseitigen gelang. Nach Gehlhoff[3]) kommen in ganz reinem Stickstoff Schichten nicht vor. Es ist wohl möglich, daß dieser Stickstoff noch nicht völlig rein war. Aber es ist auch zu bedenken, daß unsere Versuche nicht völlig mit denen von Gehlhoff vergleichbar sind, der mit weit höheren Stromdichten arbeitete.

Je reiner der Stickstoff wurde, um so intensiver wurde die rote Farbe der Entladung, nur das negative Glimmlicht blieb blau. Die Schichten zeigten verschiedene Farben, wie auch Gehrcke und Seeliger[4]) beobachteten. Doch stimmt die von mir beobachtete Reihenfolge der Farben nicht ganz mit der dort angegebenen überein. Die erste Schicht setzte scharf mit einem orangeroten bis ziegelroten Saum ein. Auf ihn folgte ein breiterer rosa gefärbter Teil, während der innerste Teil wieder die ziegelrote Färbung zeigte. Sehr ähnlich waren die Erscheinungen bei den anderen Schichten. Nur war bei diesen der innere Teil weit lichtschwächer. Dafür zeigte sich ein verwaschenes, schwach blauviolettes Leuchten vor dem Schichtkopf. Diese Farben, die die vordersten Schichten am besten zeigen, sind in einigen späteren Figuren angedeutet. Sie sind übrigens auch in Luft sichtbar.

Im folgenden sollen die Messungen in Luft und Stickstoff, die keine wesentlichen Unterschiede aufweisen, und sich in mancher Hinsicht ergänzen, zusammen mitgeteilt werden.

2. Sauerstoff.

Bei der Darstellung des Sauerstoffs zeigte sich der Übelstand, daß das Gas das Hahnfett angriff, so daß die Entladung

1) W. Heuse, Ann. d. Phys. 5. p. 670. 1901.
2) P. Neubert, Ann. d. Phys. 42. p. 1454. 1913.
3) G. Gehlhoff, Verhandlungen d. D. Phys. Ges. 14. p. 960. 1912.
4) E. Gehrcke u. R. Seeliger, Verhandlungen d. D. Phys. Ges. 14. p. 1023. 1912.

stets ein blaugraues Aussehen erhielt und das Kohlenoxydspektrum gab. Daher wurde eine Strömungsmethode[1]) gewählt: aus reinem Kaliumpermanganat wurde durch Erhitzen im Vakuum Sauerstoff entwickelt, der im „Vorratsraum", einer Glaskugel von 9 Liter Inhalt, aufbewahrt wurde. In diese ragte eine dünne Kapillare hinein. Durch diese strömte das Gas in ein Rohr mit P_2O_5, dann durch das Kühlrohr, darauf durch zwei Kugeln von je 4 Liter Inhalt, zwischen denen das Entladungsrohr lag, zur Pumpe. Da es indessen nicht gelang, die Geschwindigkeit der Pumpe und damit den Druck während der Strömung genügend konstant zu halten, so wurde bei denjenigen Messungen, die gute Konstanz des Druckes verlangten, die Strömungsmethode nur angewandt, um reinen Sauerstoff zu erhalten; wenn dieser eine Zeitlang durch das Rohr geströmt war, wurde es abgeschlossen und die Messung selbst in ruhendem Gas vorgenommen.

Die Kapillare war in die Vorratskugel mit Siegellack eingekittet. Sonst kam das Gas, während es aufbewahrt wurde, nur mit durch Quecksilber abgedichteten Hähnen in Berührung, und zwischen dem Kühlrohr und dem Entladungsrohr befanden sich gar keine Schliffe oder Hähne. Auf diese Weise gelang es, das Gas so weit zu reinigen, daß spektroskopisch nur noch die Sauerstofflinien und -banden sichtbar waren.[2])

Dabei war das Aussehen der Entladung das folgende: Auf die rote Kanalstrahlenschicht folgte das blaugrüne negative Glimmlicht. Die positive Säule hatte eine gelblichgrüne Färbung, war aber so lichtschwach, daß sie am Tage überhaupt nicht sichtbar war, bis auf die grüne Anodenglimmhaut (wir kommen später auf diesen Punkt zurück). Zuweilen zeigte der vorderste Saum der positiven Säule ganz schwach die blau-

1) G. Gehlhoff, Ann. d. Phys. 24. p. 553. 1907.

2) Vielleicht sind folgende Bemerkungen von Interesse. Am angeblasenen Spektralrohr wurden etwa bei $p = 0{,}1$ mm das Serienspektrum, das elementare Spektrum und das negative Bandenspektrum des Sauerstoffs beobachtet (ich folge der Terminologie in Kaysers Handb. d. Spektroskopie 6. p. 212 ff. 1912), außerdem ein kontinuierlicher Grund von $\lambda = 458\,\mu\mu$ bis $485\,\mu\mu$. Von den drei Spektren überwog im positiven Licht das Bandenspektrum, im negativen das elementare, in der ersten Kathodenschicht das Serienspektrum, dessen hellste Linie ($\lambda = 616\,\mu\mu$) dieser Schicht die intensiv rote Farbe verleiht.

graue Färbung, die wahrscheinlich dem Kohlenoxyd entspricht. Daß die Färbung des unreinen Gases sich bei fortdauernder Reinigung immer mehr auf die erste Schicht oder den Scheitel der positiven Säule zurückzieht, ist auch von Neubert[1]) im Wasserstoff beobachtet worden.

Schichtung wurde bei den benutzten Stromstärken (0,38 bis 2,31 MA.) unter $p = 0{,}13$ mm stets, über $p = 0{,}23$ mm nie gefunden, im Gegensatz zu der Angabe von Neubert[2]), nach der im Sauerstoff keine Schichten da sein sollen. Der Übergang aus der ungeschichteten in die geschichtete Entladung geschah in der Weise, daß die positive Säule in eine große Anzahl (bis 40) sehr enger Schichten zerfiel, die aber bei Vergrößerung des Stromes oder Erniedrigung des Druckes sehr rasch größer und weniger wurden, z. B. betrug ihre Zahl bei $p = 0{,}09$ mm und $i = 1{,}8$ MA. nur noch sechs.

III. Die Resultate der Messungen.

Bemerkung zu den folgenden Messungen:

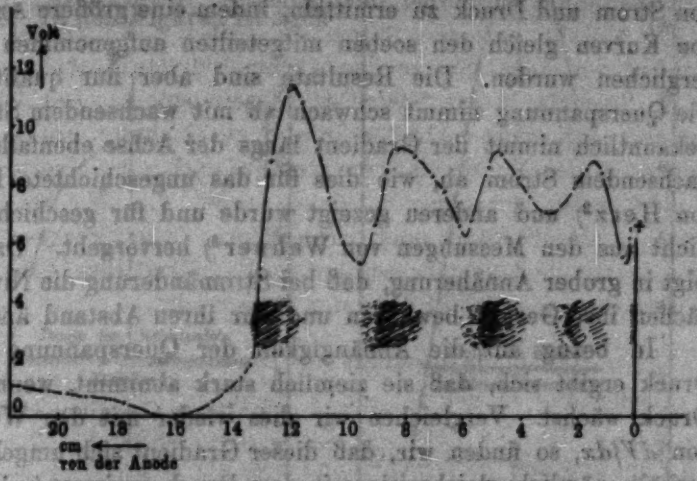
Wir wollen das Potential mit φ bezeichnen, es ist dann eine Funktion von ϱ (dem Abstand von der Rohrachse) und x, der Abszisse. Dabei wollen wir x positiv auf die Anode zurechnen. Bei dieser Festsetzung ist, von Ausnahmen abgesehen, $\partial\varphi/\partial x$ positiv, $\partial\varphi/\partial\varrho$, wie wir sehen werden, negativ. Insbesondere soll der Gradient $\partial\varphi/\partial x$, gemessen in der Mittellinie des Rohres, im folgenden kurz mit dV/dx bezeichnet werden. Die Spannung zwischen der Rohrmitte und einem im selben Querschnitt nahe dem Rande gelegenen Punkt heiße *Querspannung*. Die in den folgenden Kurven angegebenen Spannungen bedeuten nicht die Potentialdifferenzen gegen Erde, vielmehr wurde bei jeder Messung die Spannung in einem beliebigen Punkt des Rohres = 0 gesetzt und von ihm aus gerechnet. Die Schichten werden, wie üblich, von der Kathode zur Anode gezählt.

A. Die Messungen in Stickstoff und Luft.

1. *Die Querspannung.* Wenn man die Sonde in die Mitte des Rohres bringt und die Spitze der Gegensonde sich in der Röhre nahe dem Rande befindet, oder — dies Ver-

1) P. Neubert, l. c. (vgl. p. 302 unter 2).
2) P. Neubert, Phys. Zeitschr. 15. p. 430. 1914.

fahren ist genauer — wenn man die verschiebbare Sonde zuerst in die Mitte der Röhre, nachher an den Rand bringt, und beide Male die Spannung gegen die Gegensonde mißt, so erhält man für die Potentialdifferenz zwischen Rohrwand und Rohrmitte, für die Querspannung also, Kurven wie in Fig. 4.



Messung in Luft. $p = 0{,}089$ mm, $i = 1{,}94$ MA.

Fig. 4.

Man erkennt, daß zwischen Mitte und Rand der Röhre starke Potentialdifferenzen herrschen, die in diesem Falle bis zu 11 Volt gehen. Der Sinn dieser Spannung ist dabei der, daß die Rohrwand negativ ist gegen die Mitte. Diese Querspannung ist am größten in den leuchtenden Schichten; die Minima liegen unmittelbar vor den Schichtköpfen, die höchsten Werte liegen stets in der ersten Schicht, dicht davor nimmt die Querspannung ihren niedrigsten Wert an, und ist überhaupt sehr klein im Faradayschen Raum. Die Kurve verläuft genau analog der Kurve des Gradienten dV/dx, die von Wilson[1]) und Graham[2]) gemessen worden ist, ebenso der von Wood[3]) und Geiger[4]) gemessenen Kurve des Temperaturverlaufes. Außerdem entspricht die Kurve völlig den Messungen von Wehnelt[5])

1) H. A. Wilson, Phil. Mag. 49. p. 505. 1900.
2) W. Graham, Wied. Ann. 64. p. 49, 1898.
3) R. W. Wood, Wied. Ann. 59. p. 288, 1896.
4) H. Geiger, Ann. d. Phys. 22. p. 973, 1907.
5) A. Wehnelt, Ber. d. phys.-med. Soc. Erlangen 42. p. 89. 1910.

und K. Brockmann[1]), wonach die Zahl der zum Rande wandernden positiven Ionen am größten ist in den Schichten, am geringsten vor den Köpfen. Diese Übereinstimmung ist natürlich notwendig.

Es wurde versucht, die Abhängigkeit der Querspannung von Strom und Druck zu ermitteln, indem eine größere Anzahl von Kurven gleich den soeben mitgeteilten aufgenommen und verglichen wurden. Die Resultate sind aber nur qualitativ. Die Querspannung nimmt schwach ab mit wachsendem Strom. Bekanntlich nimmt der Gradient längs der Achse ebenfalls mit wachsendem Strom ab, wie dies für das ungeschichtete Licht von Herz[2]) und anderen gezeigt wurde und für geschichtetes Licht aus den Messungen von Wehner[3]) hervorgeht. Daraus folgt in grober Annäherung, daß bei Stromänderung die Niveauflächen ihre Gestalt bewahren und nur ihren Abstand ändern.

In bezug auf die Abhängigkeit der Querspannung vom Druck ergibt sich, daß sie ziemlich stark abnimmt, wenn der Druck wächst. Vergleichen wir dies wieder mit den Werten von dV/dx, so finden wir, daß dieser Gradient sich umgekehrt verhält, nämlich gleichzeitig mit dem Druck zunimmt (vgl. z. B. die zusammenfassende Darstellung bei Neubert.[4]) Daraus folgt, daß mit abnehmendem Druck die Niveauflächen eine immer mehr zugespitzte Gestalt erhalten müssen. Diese Folgerung trifft auch zu, wie man durch Vergleich z. B. der Fig. 9 und 11 erkennen kann.

2. *Spannungsverlauf quer zum Rohr.* Wenn man die bewegliche Sonde nacheinander auf einzelne Punkte desselben Röhrenquerschnittes einstellt und die Potentialdifferenz gegen die feste Sonde oder ein anderes festes Potential mißt, so erhält man Resultate nach Art der Fig. 5. Man erhält also eine parabelartige Kurve, sehr ähnlich der Kurve der Temperaturverteilung, die von Geiger[5]) gemessen worden ist. Die mitgeteilte Kurve bezieht sich auf den Fall, daß die Spannungs-

1) K. Brockmann, Die Bewegung der Ionen im Glimmstrom, Diss. Berlin 1915.

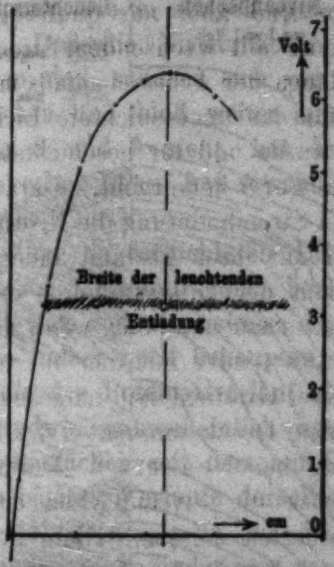
2) A. Herz, Wied. Ann. 54. p. 244. 1895.

3) F. Wehner, Ann. d. Phys. 32. p. 49. 1910.

4) P. Neubert, l. c. (vgl. p. 302 unter 2).

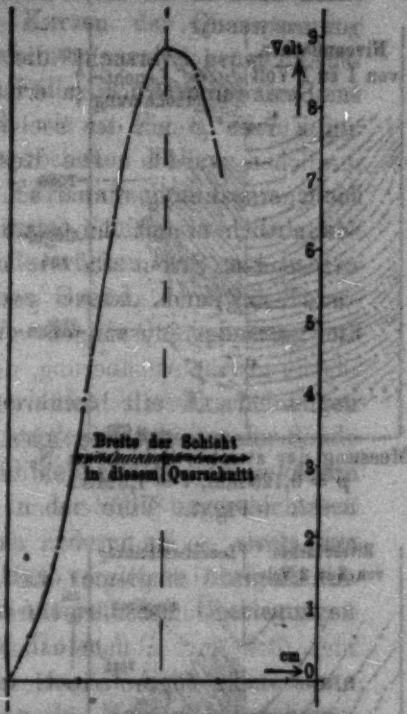
5) H. Geiger, l. c. (vgl. p. 305 unter 4).

verteilung in der Nähe des Schichtkopfes gemessen wurde. Mißt man dagegen in der Mitte der leuchtenden Schicht, da, wo die Querspannung am größten ist, so erscheint die Krümmung der Kurve etwas anders, Fig. 6. In den Figuren ist auch



Messung am zweiten Schichtkopf in N_2. $p = 0{,}213$ mm, $i = 2{,}31$ MA.

Fig. 5.



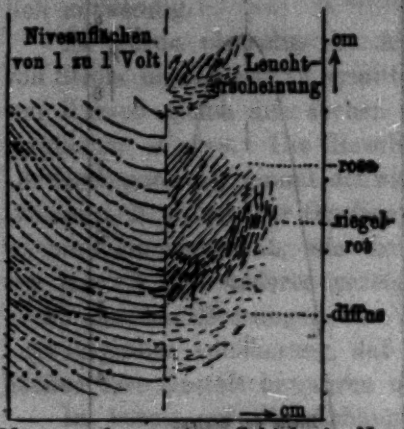
Messung in der ersten Schicht in N_2. $p = 0{,}072$ mm, $i = 0{,}97$ MA.

Fig. 6.

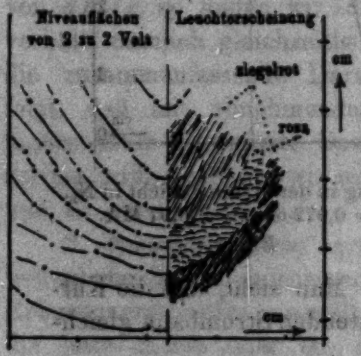
die Breite der Entladung angegeben. Man sieht, daß die Kurven innerhalb und außerhalb der leuchtenden Strombahn gleichmäßig verlaufen.

3. *Die Niveauflächen.* Aus einer Anzahl solcher Messungen, die in verschiedenen Querschnitten hintereinander vorgenommen wurden, kann man die Niveauflächen konstruieren. Fig. 7 zeigt das Aussehen der Niveauflächen in den Schichten. Sie krümmen sich entsprechend dem Vorzeichen der Querspannung so, daß sie ihre konkave Seite der Anode zukehren. Die Krümmung ist also die umgekehrte wie die von Wehnelt (l. c.) im dunkeln Kathodenraum gefundene. Den Übergang zwischen beiden Formen bilden die nahezu ebenen Flächen des negativen Glimmlichtes. Die Figur zeigt auch, *daß die Krüm-*

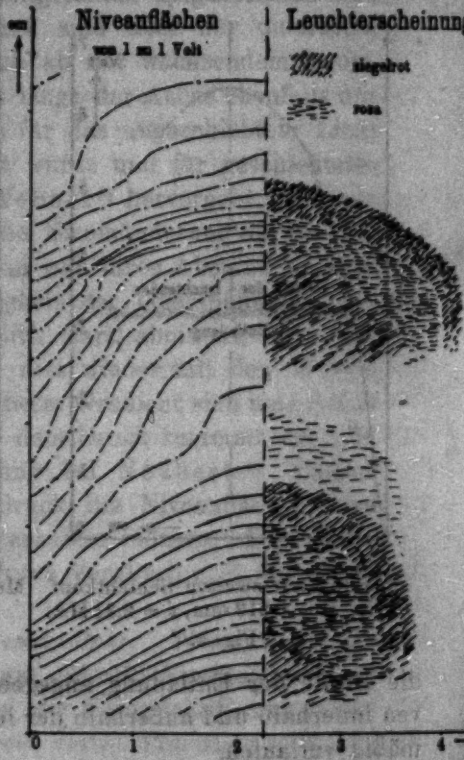
mung der Schichtvorderflächen stärker ist als die der Niveauflächen. Dieses Verhalten wurde stets beobachtet und ließ sich auch direkt durch Einstellung der Sonde auf die verschiedenen Punkte des Schichtkopfes nachweisen. Die von Lehmann und Mebius (l. c.) ausgesprochene



Messung der zweiten Schicht in N_2.
$p = 0{,}125$ mm, $i = 1{,}3$ MA.
Fig. 7.



Messung in der ersten Schicht in N_2.
$p = 0{,}072$ mm, $i = 0{,}97$ MA.
Fig. 9.



Messungen in der ersten und zweiten Schicht in N_2.
$p = 0{,}112$ mm, $i = 0{,}48$ MA.
Fig. 8.

Vermutung, daß Schichtkopf und Niveaufläche identisch seien, ist also *nicht zutreffend.*

Wie man sieht, sind die Niveauflächen zur Rohrwand konvex, außer an den Rückseiten der leuchtenden Schichten, entsprechend dem Umstand, daß die Spannungsverteilung quer zur Achse dort der Kurve Fig. 6 folgt. Im übrigen aber weisen

die Niveauflächen in ihrer Gestalt in der Regel keine so großen Verschiedenheiten auf, ob man sie nun in einer Schicht oder im Dunkelraum zwischen zwei Schichten mißt, weil, wie oben mitgeteilt, die Kurven der Querspannung und des Gradienten dV/dx vollkommen parallel gehen. Ausgenommen hiervon sind natürlich Fälle, in denen der Gradient längs der Achse sehr klein wird, wie in Fig. 8, oder sogar negativ, wie in einigen später besprochenen Fällen.

Daß die Niveauflächen im Faradayschen Raum nicht eben sind, sondern sich vor der ersten Schicht nur wenig abflachen und bloß weiter auseinander rücken, wie man in den Fig. 8 und 9 sieht, hat denselben Grund, denn im Faradayschen Raum hat sowohl dV/dx wie die Querspannung nur kleine Werte.

Im ungeschichteten Licht verlaufen alle Erscheinungen ähnlich. Es muß jedoch bemerkt werden, daß hinter der Sonde sich stets andeutungsweise ein Schichtkopf bildete.[1]) Man könnte also immer noch behaupten, daß in der völlig ungeschichteten Säule der Potentialverlauf ein ganz anderer sei — wenn dies irgendwie wahrscheinlich wäre. Man vergleiche übrigens die Niveauflächen mit dem auf Grund theoretischer Überlegungen geschätzten Verlaufe derselben bei Holm.[2])

4. *Messungen in der Nähe der Anode.* Sehr interessante Erscheinungen findet man vor der Anode. Man sollte annehmen, daß dort die Niveauflächen immer flacher werden. In Wirklichkeit beginnen sie, wenn man sich der Anode nähert, sich in der Mitte einzustülpen, so daß sie dort konvex zur Anode werden, wie die Fig. 10 und 11 zeigen.[3]) Von den beiden mitgeteilten Figuren zeigt die eine den Fall der geschichteten, die andere den der ungeschichteten Entladung. In einigen Fällen erhalten die Niveauflächen diese Konvexkrümmung nicht nur in der Mitte, sondern die der Anode nächsten sind überhaupt konvex gegen dieselbe gekrümmt. Das Vorzeichen der Querspannung kehrt sich also nahe der Anode um.

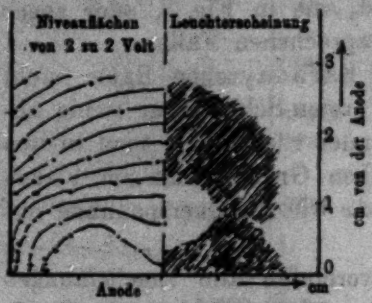
---

1) R. Reiger, l. c. (vgl. p. 298 unter 1).

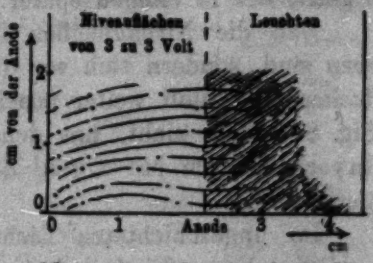
2) R. Holm, Phys. Zeitschr. 15. p. 782. 1914.

3) Meist wurden, da die Anode nie ganz senkrecht zum Rohr und parallel zur Sonde steht, unsymmetrische Niveauflächen erhalten. Es ist aber leicht, sie auf graphischem Wege zu korrigieren.

Diese Erscheinung scheint vom Strom ziemlich unabhängig zu sein, nicht aber vom Druck. Sie konnte nur bei Drucken über 0,12 mm nachgewiesen werden; aber da das Gebiet gegen die Anode konvexer Krümmungen um so weiter sich von der Anode fort erstreckt, je höher der Druck ist, so existiert vielleicht ein solches Gebiet auch bei kleineren Drucken, nur daß es dann zu nahe an der Anode



Messung an der Anode in N_2.
$p = 0{,}212$ mm, $i = 2{,}31$ MA.
Fig. 10.



Messung an der Anode in N_2.
$p = 0{,}477$ mm, $i = 0{,}51$ MA.
Fig. 11.

liegt, um beobachtet zu werden. Die in diesen Figuren der Anode am nächsten gezeichneten Niveauflächen haben immer noch etwa 30 Volt Potentialdifferenz gegen diese, entsprechend dem Anodenfall.

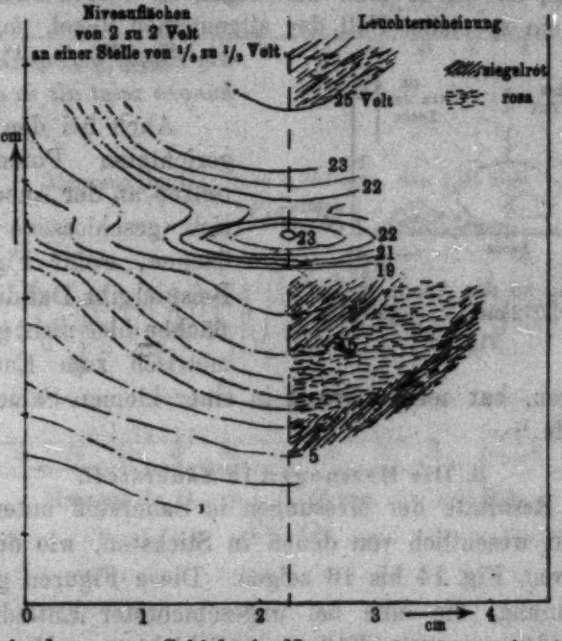
Vergleichen wir diese Resultate mit den in der Einleitung erwähnten von Mebius und Marsh, so finden wir Übereinstimmung mit dem letzteren, der bei einigen Tausendstel Millimeter Druck zur Anode konkave Niveauflächen findet. Mebius dagegen findet dasselbe Resultat bei 0,423 mm, was im Widerspruch zu unseren Messungen steht. Vielleicht bedeutet seine Angabe „in der Nähe der Anode" nur „in der positiven Lichtsäule".

Es liegt nahe, diese Beobachtungen durch Fehler der Sondenmethode zu erklären. Darüber wird im letzten Teil der Arbeit gesprochen werden.

5. *Die Messungen in der Nähe der Rohrwand.* Es ist weiter oben auseinandergesetzt worden, aus welchen Gründen durch das Rohr hindurchgehende Sonden verwendet wurden. Es kommt dadurch natürlich ein Fehler in die Messung hinein, da dann die Rohrwand gerade an der Stelle, wo man das Potential in ihrer Nähe mißt, durch eine, wenn auch enge, Öffnung unterbrochen ist. Besondere Versuche, bei denen statt der „durch-

gehenden" „endständige" Sonden verwandt wurden, ergaben jedoch, daß dieser Fehler ganz unwesentlich ist. Die mitgeteilten Kurven bleiben also richtig.

6. *Negative Längspotentialdifferenzen.* Mehrfach findet sich in der Literatur angegeben, daß der Potentialgradient längs der Achse negative Werte annehmen kann. Solche Vorzeichen-

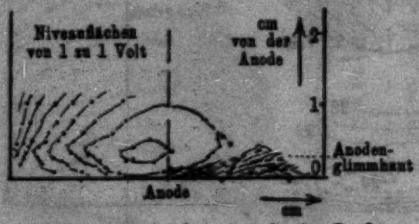


Messung in der ersten Schicht in N_2. $p = 0{,}156$ mm, $i = 2{,}31$ MA.
Fig. 12.

umkehrungen haben Wilson[1]) nahe der Anode, Thomson[2]) und Wehnelt[3]) in den positiven Schichten gefunden. Es erschien interessant, den Verlauf der Niveauflächen in solchen anomalen Formen der Entladung zu untersuchen. Sowohl in den Schichten wie an der Anode wurden negative Werte von dV/dx gefunden, vor allem bei stärkeren Strömen. Häufig, aber durchaus nicht immer, war dabei ein Ton im Telephon hörbar, als Zeichen, daß die Entladung inkonstant war.

1) H. A. Wilson, l. c. (vgl. p. 305 unter 1).
2) J. J. Thomson, Phil. Mag. 18. p. 441. 1909.
3) A. Wehnelt, l. c. (s. p. 305 unter 5).

Schon oben ist in Figur 8 ein Fall mitgeteilt worden, bei dem an der Rückseite einer Schicht dV/dx fast 0 wurde. Fig. 12 gibt einen Fall, wo dieser Gradient negative Werte annahm. Dann schnüren sich Teile der Niveauflächen ab und bilden kleine geschlossene Flächen. Wenn man also $\partial\varphi/\partial x$ mißt, aber nicht in der Mittellinie des Rohres, sondern mehr am Rande, so würde man die negativen Werte nicht finden. Dies ist ein spezieller Fall der allgemeinen Regel, *daß $\partial\varphi/\partial x$ am Rande geringere Schwankungen zeigt als in der Mitte.*



Messung an der Anode in Luft.
$p = 0{,}072$ mm, $i = 0{,}90$ MA.
Fig. 13.

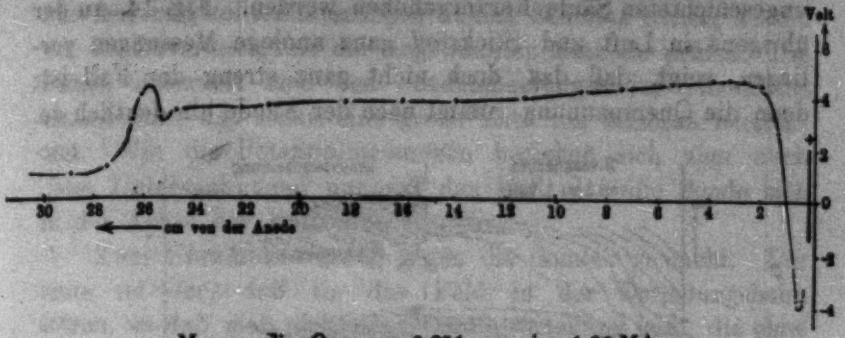
Auch bei den verkehrt gerichteten Potentialdifferenzen an der Anode bilden sich geschlossene Niveauflächen, wofür Fig. 13 ein Beispiel gibt. Daß die Niveauflächen hier nicht ganz symmetrisch zum Entladungsrohr liegen, hat seinen Grund in einer kleinen Schiefstellung der Anode.[1])

B. Die Messungen in Sauerstoff.

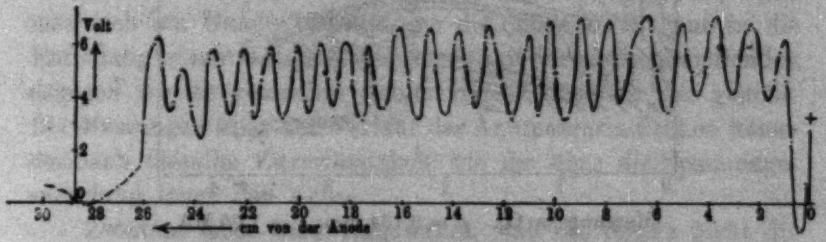
Die Resultate der Messungen in Sauerstoff unterscheiden sich nicht wesentlich von denen in Stickstoff, wie die folgenden Kurven, Fig. 14 bis 16 zeigen. Diese Figuren geben die Querspannung, die eine bei ungeschichteter Entladung, die beiden anderen in zwei Fällen von Schichtung. Man erkennt, daß sich alle Einzelheiten der Kurven in Stickstoff hier wiederfinden lassen, mit Ausnahme des einen Umstandes, daß dort die erste Schicht sich weit mehr vor den anderen auszeichnete als hier. Insbesondere sind auch hier wieder die negativen Werte der Querspannung an der Anode vorhanden, sogar der Wert des Grenzdruckes, unterhalb dessen sie nicht mehr auftreten, scheint derselbe zu sein, denn es ergab sich hier 0,13 mm, während in Stickstoff 0,12 mm gefunden wurde. Die Abhängigkeit der Querspannung von Strom und Druck war dieselbe wie

1) Zu Fig. 13. Man sieht hier die Niveauflächen der Anode ihre konvexe Seite zuwenden, obwohl der Druck hier unter 0,1 mm liegt. Das ist natürlich nur scheinbar ein Widerspruch zu der Behauptung von p. 310. Man muß bedenken, daß auch dV/dx hier negativ ist.

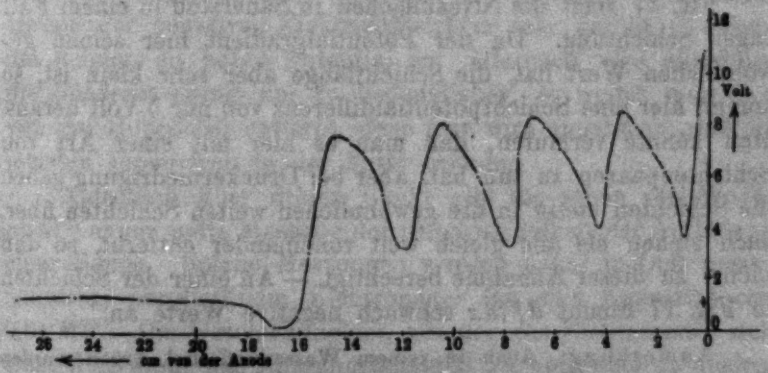
in Luft und Stickstoff: schwache Abnahme mit wachsendem Strom, dagegen ist die Abnahme mit wachsendem Druck weit



Messung in O_2. $p = 0{,}251$ mm, $i = 1{,}06$ MA.
Fig. 14.



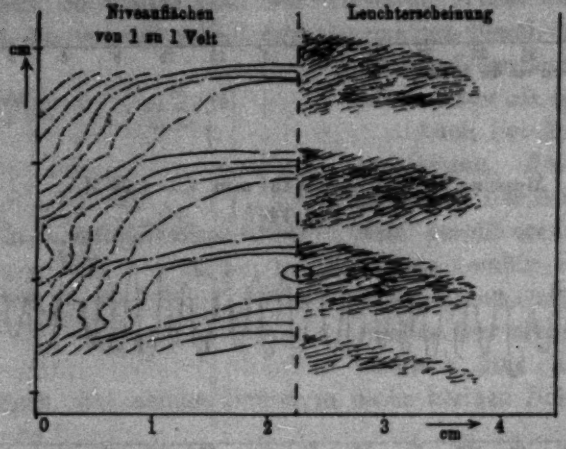
Messung in O_2. $p = 0{,}145$ mm, $i = 1{,}06$ MA.
Fig. 15.



Messung in O_2. $p = 0{,}072$ mm, $i = 1{,}82$ MA.
Fig. 16.

stärker, und auch an den mitgeteilten Kurven gut erkennbar. (Hinzuzufügen wäre noch, daß bei $p = 0{,}040$ mm und $i = 0{,}38$ MA. 14 Volt Querspannung nahe der Anode gefunden wurden.)

Mehrfach, so neuerdings von Holm[1]) und Seeliger[2]), ist die Unveränderlichkeit der elektrischen Bedingungen längs der ungeschichteten Säule hervorgehoben worden. Fig. 14, zu der übrigens in Luft und Stickstoff ganz analoge Messungen vorliegen, zeigt, daß das doch nicht ganz streng der Fall ist; denn die Querspannung nimmt nach der Anode hin deutlich zu.



Messung in O_2. $p = 0{,}164$ mm, $i = 1{,}06$ MA.

Fig. 17.

Fig. 17 zeigt die Niveauflächen in Sauerstoff in einem Fall enger Schichtung. Da der Potentialgradient hier seinen gewöhnlichen Wert hat, die Schichtlänge aber sehr klein ist, so kommt hier eine Schichtpotentialdifferenz von nur 5 Volt heraus. Man könnte vermuten, daß man es hier mit einer Art von Schichtenpaaren zu tun hat, aber bei Druckerniedrigung gehen die Schichten stetig in die gewöhnlichen weiten Schichten über, auch stehen sie alle gleich weit voneinander entfernt, so daß nichts zu dieser Annahme berechtigt. — An einer der Schichten in Fig. 17 nimmt dV/dx schwach negative Werte an.

Anmerkung: Auch in reinem Wasserstoff und Argon wurden Messungen angestellt, die aber nur einen orientierenden Charakter tragen. Es genüge die Angabe, daß auch in diesen Gasen keine qualitativ neuen Erscheinungen auftreten.

1) R. Holm, Phys. Zeitschr. 15. p. 241. 1914.
2) R. Seeliger, Phys. Zeitschr. 15. p. 777. 1914.

IV. Diskussion der Resultate.

1. *Über die Verläßlichkeit der Sondenmessungen.* Ehe wir aus den mitgeteilten Messungen weitere Schlüsse ziehen, wollen wir die Zuverlässigkeit der angewandten Methode prüfen. Die Frage, inwieweit man den Sondenmessungen im Glimmlicht trauen darf, hat schon eine große Zahl von Autoren beschäftigt. Wie die Potentialmessungen beziehen sich aber auch diese Untersuchungen nur auf den Fall, daß die Sonde sich in der Achse der Entladung befindet.

Zwei Einwände werden gegen die Sonden gemacht. Der erste ist der, daß sie das Feld in der Entladungsbahn stören, so daß man nicht die Potentialverteilung mißt, die ohne Sonde da wäre. Es ist klar, daß dieser Vorwurf bei den Messungen in der Achse der Entladung schwerer wiegt, als wenn man sich am Rande befindet, wo die Sonde nicht ganz in die Entladung hineinragt; bei Messungen mit durchgehenden Sonden dagegen ist der gemachte Fehler immer ungefähr der gleiche. Die Messungen über den Verlauf der Äquipotentialflächen haben demnach dieselbe Zuverlässigkeit wie die über die Spannungsverteilung längs der Achse.

Zweitens aber wird eingewandt, daß die Sonde nicht die wirklich an dem betreffenden Orte im Glase vorhandene Spannung anzuzeigen braucht. Ist z. B. an einer Stelle die Konzentration der negativen Elektrizitätsträger sehr gering, so zeigen die Sonden zu hohes Potential an. Hiernach wird allerdings die Sondenmessung um so bedenklicher, je weiter man sich von der Rohrachse entfernt, denn man wird annehmen, daß die meisten Ionen sich in der Mitte befinden.

Aufschluß über diesen Punkt gibt die schon von Westphal[1]) angewandte Messung der Geschwindigkeit der Aufladung einer Sonde. Solche Messungen wurden daher in Luft unternommen; parallel dem Elektrometer lag eine Kapazität von 0,01 MF. Die Geschwindigkeit, mit der das Elektrometer sich einstellte, wenn das Ausgangspotential zu hoch oder zu niedrig war, wurde an verschiedenen Stellen des Querschnittes bei mehreren Drucken und Stromstärken sowie dicht vor der Anode bestimmt. Die Messungen sind zu ungenau, um sie im einzelnen

1) W. Westphal, Verh. d. D. Phys. Ges. 12. p. 275. 1910.

mitzuteilen. Es genüge die Angabe, daß die Aufladungsgeschwindigkeit durch positive und negative Ionen von der gleichen Größenordnung ist, und daß auch die unter verschiedenen Bedingungen gefundenen Werte sich nicht so sehr voneinander unterscheiden, daß daraus die Unbrauchbarkeit der Methode abzuleiten wäre.

Diese Messungen kann man natürlich auch als Messungen der Leitfähigkeit auffassen, da sie ein Maß für die Zahl der Träger des einen oder anderen Vorzeichens bilden. In dieser Bedeutung sollen sie auch im folgenden zitiert werden.

2. *Über die freie Elektrizität.* Aus den mitgeteilten Kurven ergibt sich nach der Poissonschen Gleichung $\Delta\varphi = -4\pi\varepsilon$, daß in der positiven Säule freie positive Elektrizität vorhanden ist.[1]) Das gilt auch für die ungeschichtete Säule, für die dies Verhalten übrigens schon in den theoretischen Arbeiten von Holm[2]) und Seeliger[3]) gefolgert wurde. Dies ist aus dem Grunde interessant, weil Reiger[4]) die Gehrckesche[5]) Ansicht, daß die Schichtung durch negative Raum- oder Flächenladungen zustande komme, dahin verallgemeinert hat, daß Raumladungen jeden Vorzeichens die Schichtung anregen könnten. Dies steht mit unseren Messungen, die bedeutende positive Raumladungen auch im ungeschichteten Licht ergeben, in Widerspruch. Hier könnte der Einwand gemacht werden, daß Messungen im völlig ungeschichteten Licht noch nicht vorliegen, da die Bildung eines Schichtkopfes hinter der Sonde gar nicht zu vermeiden ist [Reiger[6])]. Man kann aber durch folgende Beobachtung diesen Einwand entkräften. Schiebt man die Sonde von der Seite her allmählich in die Entladung hinein, so zeigt sich die Störung erst, wenn die Sonde in die Lichtsäule etwa zu $^1/_4$ hineingedrungen ist. Die Kurve der dabei gemessenen Spannungen zeigt keinerlei Diskontinuität an diesem Punkt, so daß es in der Tat scheint, als herrsche in der ungeschichteten Säule

1) Das läßt sich übrigens auch aus den Messungen von Wehnelt (l. c., vgl. p. 305 unter 5) folgern.
2) R. Holm, l. c. (vgl. p. 314 unter 1).
3) R. Seeliger, l. c. (vgl. p. 314 unter 2).
4) R. Reiger, Verh. d. D. Phys. Ges. 15. p. 423. 1913.
5) E. Gehrcke, Ann. d. Phys. 15. p. 509. 1904.
6) R. Reiger, l. c. (vgl. p. 298 unter 1).

eine ähnliche Spannungsverteilung wie beim Vorhandensein von Schichtung.

Im Falle der Schichtung kann jedoch (so im Falle der Fig. 8 und 12) das erste Glied der Poissonschen Formel, $\partial^2\varphi/\partial x^2$, im Dunkelraum zwischen zwei Schichten so hohe positive Werte annehmen, daß es die von der Querspannung herrührenden Glieder überwiegt, und dort eine negative Ladung in der Rohrachse auftritt.

Vergleichen wir ferner die Quermessungen Fig. 5 und 6, so erkennen wir, daß in den Querschnitten, die mitten durch den leuchtenden Teil einer Schicht hindurchgehen (hierauf bezieht sich Fig. 6), *am Rande sich negative Ladungen befinden.* Die von Gehrcke[1]) vermuteten ringförmigen negativen Raumladungen, die als sekundäre Kathoden für die Schichten wirken sollen, existieren also in der Tat. Sie liegen aber nicht unmittelbar vor den Schichtköpfen, sondern etwas weiter nach der Kathode zu.

3. *Über die Stromdichte.* Aus der Potentialverteilung und der Leitfähigkeit k berechnet sich nach der Gleichung $j = -k \operatorname{grad} \varphi$ die Stromdichte. Es ist nun oben dargelegt worden, daß auch am Rande der Röhre die Leitfähigkeit noch von derselben Größenordnung ist, wie in der Mitte. Aus dem Verlaufe der Niveauflächen folgt daher, daß die vielfach übliche Art, die Stromdichte als den Quotienten aus der Stromstärke und dem leuchtenden Querschnitt zu berechnen, ganz falsche Werte ergeben muß. Man dürfte der Wahrheit näher kommen, wenn man, statt mit dem Querschnitt der positiven Säule, mit dem des Entladungsrohres rechnet, ja es erscheint keineswegs als ausgeschlossen, daß die Stromdichte außerhalb des leuchtenden Querschnittes größere Werte annehmen kann als in ihm, worauf übrigens auch eine gelegentliche Beobachtung von Geiger[2]) hinweisen würde. Genauer ließe sich die Stromdichte ermitteln durch Messungen der Leitfähigkeit als Funktion von x und ϱ, wobei vielleicht die Methode der Sondenaufladung gut zu verwenden wäre.

4. *Über die Breite der positiven Lichtsäule.* Es fällt an

1) E. Gehrcke, Ann. d. Phys. 15. p. 509. 1904.
2) H. Geiger, l. c. (vgl. p. 305 unter 4), p. 1004.

den mitgeteilten Kurven auf, daß sie keinerlei Diskontinuität zeigen am Rande der positiven Lichtsäule. Daher erhebt sich die Frage: Wie kommt es, daß die positive Lichtsäule den Rohrquerschnitt nicht völlig ausfüllt? Da man weiß, daß die Elektronen eine bestimmte Geschwindigkeit brauchen, um Leuchten zu erregen, wird man annehmen müssen, daß irgendwo am Rande erzeugte Elektronen sich unter dem Einfluß der Querspannung nach der Mitte zu bewegen und bei einer bestimmten Geschwindigkeit das Gas zum Leuchten bringen. Doch kommt man mit dieser Theorie nicht durch, denn die aus ihr und unseren Messungen folgende Abhängigkeit der Entladungsbreite von Strom und Druck entspricht nicht den Messungen, die Riecke[1]) und Gehrcke[2]) angestellt haben.

Man könnte auch versuchen, auf diese Frage die von Holm[3]) eingeführte Anschauung anzuwenden, daß das positive Leuchten an gewisse Träger gebunden sei, die in stärkeren Feldern zerfallen. Dann wäre also die sichtbare positive Säule seitlich durch eine Äquigradientfläche begrenzt, was an sich nicht unwahrscheinlich wäre. Aber die Betrachtung von Fig. 6 (auch Fig. 9) zeigt, daß dann die Schichten bis an die Rohrwand reichen sollten, denn dort ist der Gradient geringer als an Punkten, die mehr nach dem Inneren zu liegen.

Die Frage nach dem Grunde der seitlichen Begrenzung des positiven Lichtes bleibt daher noch offen.

4. *Über die positive Lichtsäule in Sauerstoff.* Daß in Sauerstoff das positive Licht so außerordentlich lichtschwach ist, ist leicht erklärlich. Die zur Anregung des Leuchtens erforderliche Geschwindigkeit können die Elektronen in dem stark elektronegativen Gas eben kaum mehr erlangen. In einem engeren Rohr muß das Leuchten stärker werden. In der Tat war es stets sehr hell in der Kapillaren des angeblasenen Spektralrohres, deren innerer Durchmesser 1,1 mm betrug. Es ist daher auch ganz in der Ordnung, daß Neubert[4]), der mit weit größeren Stromdichten arbeitete, nur bei hohen Drucken eine Abnahme der Helligkeit bemerkte, die er übrigens genau

1) E. Riecke, Ann. d. Phys. 16. p. 282. 1904.
2) E. Gehrcke, Mitgeteilt von Seeliger, Ann. d. Phys. 38. p. 764. 1912.
3) R. Holm, Phys. Zeitschr. 16. p. 20. 1915.
4) P. Neubert, l. c. (vgl. p. 304 unter 2).

so wie wir erklärt. Diese Abhängigkeit von der Stromdichte spricht gegen die sonst naheliegende Annahme, daß im vollkommen reinen Gase die positive Lichtsäule verschwindet. Ein anderer Gegengrund ist der, daß die Querspannung (siehe die Resultate der Messung) in den Schichten und im ungeschichteten Licht völlig erhalten blieb und es mit Leichtigkeit ermöglichte, auch bei Tage, wo die Lichtsäule ganz unsichtbar war, die Lage der einzelnen Schichten oder des Scheitels der Säule zu bestimmen. Die positive Lichtsäule existiert daher auch dann, wenn sie völlig unsichtbar ist, d. h.: auch wenn, wenigstens im sichtbaren Spektralgebiet, gar kein Leuchten auftritt, bleiben doch die Ionisationsvorgänge der positiven Säule erhalten. — Eine andere Erklärung der Erscheinung versucht Holm[1]), die indes einen besonders hohen Potentialgradienten in Sauerstoff verlangt, den unsere Beobachtungen (vgl. Fig. 17) nicht zeigen.

6. *Über die Vorgänge an der Anode.* Wie die mitgeteilten Messungen zeigen, befindet sich vor der Anode ein Raum, wo freie negative Elektrizität vorhanden ist, im Gegensatz zu der sonst in der ganzen positiven Lichtsäule vorhandenen positiven Elektrizität. Es ist übrigens bemerkenswert, daß eine solche Umkehrung der Krümmung in den Niveauflächen sich auch an der Kathode bei den von Wehnelt[2]) mitgeteilten Kurven vorfindet. Hierfür bietet sich die folgende Erklärung: In den Theorien über die Glimmentladung, die von Thomson[3]) und anderen aufgestellt wurden, wird als Grenzbedingung an den Elektroden angegeben, daß dort die Dichte der Ionen des gleichen Vorzeichens verschwinden solle, also speziell an der Anode $n_+ = 0$, so daß hier freie negative Elektrizität angehäuft sein muß. — Hiergegen ist jedoch folgendes einzuwenden: Wenn dieser Effekt innerhalb der Entfernung e von der Anode auftritt, müßte e irgendwie mit der freien Weglänge der positiven Ionen zusammenhängen, also mit wachsendem Druck abnehmen. Im Gegensatz hierzu zeigt das Experiment, daß die Erscheinung immer ausgeprägter wird, je höher der Druck ist, und bei kleinen Drucken ganz aufhört.

1) R. Holm, l. c. (vgl. p. 318 unter 3).
2) A. Wehnel, l. c. (vgl. p. 296 unter 2).
3) J. J. Thomson, Phil. Mag. 47. p. 253. 1899.

Gegen die sonst naheliegende Annahme, daß die Beobachtungen auf Fehlern der Sondenmessung beruhten, läßt sich der gleiche Einwand erheben.

Man kommt dagegen zu einer Darstellung der Beobachtungen, wenn man zwar die obige Erklärung aus der Grenzbedingung $n_+ = 0$ annimmt, diese aber bei tieferen Drucken von einem anderen Vorgang verdeckt werden läßt. Am einfachsten ist es, eine Einwirkung der Glaswand annehmen. Wir stellen uns vor, daß die Glaswand dahin wirkt, die Niveauflächen zur Anode konkav zu wölben; dieser Einfluß wird sich bei tieferen Drucken weiter nach innen hin bemerkbar machen, und die an der Anode bestehende entgegengesetzte Krümmung aufheben.

7. *Über den Einfluß der Rohrwand.* Wir sehen uns also genötigt, der Rohrwand einen wesentlichen Einfluß auf die Vorgänge im Rohrinneren zuzuweisen. Ein solcher Einfluß ist schon mehrfach behauptet worden.[1]) Hier kommt zunächst die ionenadsorbierende Kraft der Rohrwand in Betracht, die durch Diffusion einen beständigen Ionenverlust des Gases gegen die Wandung veranlaßt, und zwar besonders der beweglicheren negativen Ionen. Demzufolge muß sich die Rohrwand gegen das Innere negativ aufladen, also finden wir im Inneren positive Ladungen, das heißt die Niveauflächen wölben sich, in Übereinstimmung mit dem Experiment, konkav zur Anode. Diesen Gedankengang haben in der Tat Holm[2]) und Seeliger[3]) in ihren erst kürzlich erschienenen Arbeiten verfolgt. Sie weisen dabei besonders auf die von Franck und Hertz[4]) bewiesene Reflexion der Elektronen an den Gasmolekülen hin, welche ebenfalls in obigem Sinn wirkt.

Hierzu ist folgendes zu bemerken: Die Rolle der Elektronenreflexion kann nicht sehr groß sein, denn dann müßte die Querspannung in dem sehr „klebrigen" Sauerstoff wesentlich geringer ausfallen als in den edleren Gasen, was der Beobachtung widerstreitet. Wir wollen also von dieser Erschei-

---

1) Siehe z. B. E. Gehrcke, l. c. (vgl. p. 317 unter 1).
2) R. Holm, Phys. Zeitschr. 15. p. 782. 1914; 16. p. 70. 1915.
3) R. Seeliger, l. c. (vgl. p. 314 unter 2).
4) J. Franck u. G. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. 15. p. 373. 1913.

nung absehen und einfach so rechnen, als ließe sich im Entladungsrohr eine bestimmte Beweglichkeit der Ionen und eine bestimmte Leitfähigkeit des Gases definieren. Dann stellt sich das Entladungsrohr als Konzentrationselement dar; der Unterschied der Ionenkonzentrationen in der Mitte und am Rande erzeugt eine Potentialdifferenz, eben die Querspannung. Die Rechnung gibt indes viel zu geringe Werte, etwa 0,1 Volt, auch wenn man das Vorkommen freier Ladungen berücksichtigt. Die Ionendiffusion kann also unsere Beobachtungen nicht erklären.

Es sei aber darauf hingewiesen, daß noch in anderer Weise die Rohrwand sich bemerklich machen könnte. Es haftet nämlich an ihr eine feine Wasserhaut, die auch im besten Vakuum nicht ganz zu beseitigen ist.[1]) Die Glasoberfläche dürfte daher auch eine gewisse Leitfähigkeit besitzen. Wie diese wirkt, ist leicht zu sehen: Ein Teil des Stromes geht durch die Wandung, also biegen sich die Stromlinien im Inneren nach der Rohrwand zu; folglich wölben sich die Äquipotentialflächen in der Nähe der beiden Elektroden zu diesen konkav. Das entspricht aber, in roher Annäherung, den Beobachtungen.

V. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die hauptsächlichsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind die folgenden:

1. In einem zylindrischen Entladungsrohr besteht in der positiven Lichtsäule ein Spannungsabfall von mehreren Volt von der Rohrachse nach der Wandung hin. Der Rand hat dabei eine negative Spannung gegen die Mitte.

2. Diese „Querspannung" nimmt zu, wenn der Strom oder der Druck abnimmt. Das gilt in dem untersuchten Stromdruckbereich von $i = 0{,}3$ MA. bis 3 MA. und von $p = 0{,}03$ mm bis 0,5 mm.

3. Zeigt das Gas Schichtenbildung, so ist die Querspannung am größten in den leuchtenden Schichten, am kleinsten vor den Schichtköpfen.

4. Die Äquipotentialflächen sind zur Anode konkav gekrümmt, etwas schwächer als die Schichtvorderflächen.

---

1) Vgl. die Literatur bei E. Cohnstaedt, Ann. d. Phys. 38. p. 223. 1912.

5. In der ganzen positiven Säule sind freie positive Ladungen nachweisbar. Negative Ladungen finden sich, ringförmig verteilt, nahe der Rohrwand neben den leuchtenden Schichten, sowie (bei den höheren Drucken) vor der Anode; auch in einzelnen Fällen in den Dunkelräumen zwischen den Schichten.

6. Es ist unzulässig, die Stromdichte als Quotienten aus der Stromstärke und dem Querschnitt der leuchtenden Säule zu berechnen.

Diese Arbeit ist 1912—1914 im Physikalischen Institut der Universität Berlin auf Anregung und unter Leitung von Prof. Dr. Wehnelt ausgeführt worden, dem ich für vielfachen Rat und stete Unterstützung zu größtem Danke verpflichtet bin.

Berlin, im November 1917.

(Eingegangen 30. November 1917.)

3. *Maxwells Gleichungen und die Atomstrahlung; von Th. Wereide.*

Da es mir bekannt ist, daß mein Aufsatz des obigen Titels[1]) etwas anders aufgefaßt wird, als ich es gemeint habe, möchte ich die folgende Ergänzung hinzufügen.

Es handelt sich um ein Elektron, das sich in einem gegebenen elektrostatischen Felde bewegt. Die Energie dieses Systems besteht aus drei Teilen[2]):

1. Die elektrische Energie des äußeren Feldes.
2. Die elektrische Energie des Elektronfeldes.
3. Die kinetische (d. h. magnetische) Energie des Elektrons.

Die elektrischen Massen, welche das äußere Feld bedingen, sollen in Ruhe sein.

Setzen wir voraus, daß sich das Elektron in dem betrachteten Zeitelemente senkrecht auf den Kraftlinien des äußeren Feldes bewegt. In diesem Falle ändert sich die Größe der obigen Energien nicht. Es liegt aber die Möglichkeit vor, daß trotzdem in dem äußeren Felde eine Energiezerstreuung in der Form elektrischer Schwingungen stattfindet.

Was ich behaupte ist einfach, daß eine solche Energiezerstreuung in diesem Falle, infolge dem Energieprinzipe, nicht stattfindet. Da nämlich die elektrischen Ladungen, welche das äußere Feld bedingen, ruhig bleiben und nicht verschwinden können, kann man nicht einsehen, woher die zerstreute Energie herrühren sollte.

Anders stellt sich aber die Sache, wenn das Elektron sich nicht senkrecht auf den Kraftlinien des äußeren Feldes bewegt. In diesem Falle findet ein Energieumsatz zwischen den Energien

1) Ann. d. Phys. 52. p. 276. 1917.

2) Eine scharfe Sonderung dieser drei Energien entspricht, wohl kaum der Wirklichkeit, scheint aber auf der heutigen Stufe der Wissenschaft notwendig.

1 und 3 statt, und man kann sich leicht vorstellen, daß dieser Prozeß zu einer Energiezerstreuung Veranlassung gibt.

Auf dieser Betrachtung beruht mein Räsonnement.

Selbstverständlich kann ich nicht behaupten, daß die neue Formel (11) streng richtig ist, was auch aus meiner Schlußbemerkung hervorgeht, aber vorläufig sehe ich keinen Grund, sie zu verwerfen.

Übrigens stehen und fallen meine Behauptungen mit dem folgenden Satze:

Eine zirkulare Elektronbewegung ist mit der Resultante ihrer linearen Komponentenbewegung nicht äquivalent.

Christiania, Physikalisches Institut der Universität,
27. August 1917.

(Eingegangen 5. September 1917.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

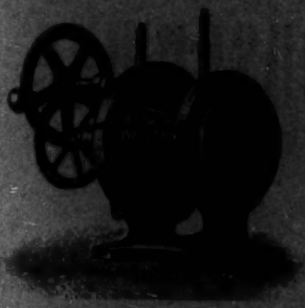
Arthur Pfeiffer, Wetzlar 0

Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1866.

Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen und für wissenschaftliche Zwecke.

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

System Pfeiffer, D.R.P. | System Gaede, D.R.P. angemeldet

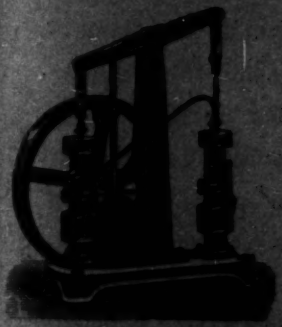


Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

Neukonstruktionen nach Angabe.

Vakuummeter n. Reiff, mit direkter Ablesung, D.R.P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen, D.R.P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D.R.P.



Alle Arten von Luftpumpen:

Trockene rotierende Luftpumpen,

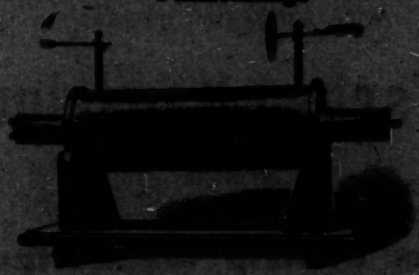
Trockene Schieberluftpumpen,

Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

Kompressionsluftpumpen.

Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 m/m Funkenlänge

Eingetragene Fabrik-Marke



Induktoren mit Demonstrationsschaltung.

Alle Nebenapparate.

Listen auf Verlangen!

Seite
1. Sophus Weber. Experimentelle Untersuchungen über die Wärmeleitfähigkeit der Gase. I. 825
2. Friedrich Conrad. Untersuchungen von Strahlungsgesetzen einzelner Lichtquellen mit Hilfe objektiver Photometrie 857

Die Redaktion der Annalen wird von den unterzeichneten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: Würzburg, Pleicherring 8.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren tunlichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, des Band-, Seiten- und Jahrzahl aufzuführen.

1917. № 21.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 54.

1. *Experimentelle Untersuchungen über die Wärmeleitfähigkeit der Gase. I;*

von Sophus Weber.

(Auszug aus der Kopenhagener Habilitationsschrift des Verfassers.)

Das Verhältnis zwischen der Wärmeleitfähigkeit der Gase, K, und der inneren Reibung derselben, η, und die Variation dieser beiden Größen mit der Temperatur sind seit dem Erscheinen der kinetischen Gastheorie der Gegenstand einer großen Zahl theoretischer und experimenteller Untersuchungen gewesen. Die früheren Untersuchungen mit den klassischen Arbeiten von O. E. Meyer, Cl. Maxwell und G. Boltzmann sind so wohlbekannt, daß ich sie nicht zu besprechen brauche. Von den neueren Arbeiten muß auf theoretischem Gebiete besonders die Arbeit S. Chapmans erwähnt werden. Chapman behandelt nur einatomige Gase, und er setzt voraus, daß diese Atome symmetrisch sind. In seiner ersten Arbeit[1]) beweist Chapman, daß f in der Formel $K = f \eta c_v$ innerhalb der Genauigkeit der Berechnung gleich 2,5 ist, und zwar unabhängig von allen Voraussetzungen über die Wechselwirkung der Moleküle. In seiner zweiten Arbeit[2]) hat Chapman aufs neue die statistische Berechnung der inneren Reibung, der Wärmeleitfähigkeit und der Diffusion in einem aus einatomigen, symmetrischen Molekülen bestehenden Gase durchgeführt, indem er die Berechnung mit einem noch höheren Grade der Annäherung vorgenommen hat wie in der ersten Arbeit. Er findet jetzt, daß f doch nicht ganz unabhängig von dem Atommodell ist, sondern schwach variiert mit den Kräften zwischen den Molekülen. Das Resultat ist, daß f im allgemeinen geschrieben werden kann als $f_1 (1 + \delta)$, wo δ für starre, elastische Moleküle gleich 0,010 ist.

1) S. Chapmann, Phil. Trans. A. 211. p. 433. 1912.
2) S. Chapmann, Phil. Trans. A. 216. p. 279. 1916.

Für die anderen Atommodelle, die Chapman behandelt hat, liegt δ zwischen 0 und 0,010. Die Berechnung zeigt außerdem, daß δ nur sehr schwach mit der Temperatur variiert.

Was nun den Wert von f bei einatomigen Gasen betrifft, so hat A. Eucken[1]) einen sehr wertvollen Beitrag zu der Lösung des Problems gegeben, indem er von der Hypothese Martin Knudsens[2]) über die Unabhängigkeit zwischen der inneren und der kinetischen Energie ausgeht. Eucken findet

$$f = \tfrac{9}{4}(\gamma - 1) + 1,$$

wo $\gamma = c_p/c_v$. In ähnlicher Weise hat Eucken auch versucht, die Schwingungsenergie des Moleküls in die Formel hineinzubringen. Die Übereinstimmung zwischen den nach der Theorie berechneten und den beobachteten Werten ist im allgemeinen recht gut.

Was die Änderung von K und η mit der Temperatur betrifft, so folgt aus der Formel, daß K und ηc_v in derselben Weise variieren müssen, da f praktisch unabhängig von der Temperatur ist. Da c_v bei den einatomigen Stoffen fast unabhängig von der Temperatur ist, müssen K und η folglich in derselben Weise mit der Temperatur sich ändern. Für η hat es sich gezeigt, daß man gewöhnlich die verallgemeinerte Maxwellsche Formel

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{1}{2} + \frac{2}{n-1}}$$

verwenden kann. So fanden H. Kamerlingh Onnes und ich[3]) eine gute Übereinstimmung bei Wasserstoff mit

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{0{,}696},$$

also angenähert $n = 11$, während wir für Helium

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{0{,}647}$$

fanden, was angenähert $n = 15$ ergibt. Neon gibt, wie ich später zeigen werde, $n = 11$. Bei höheren Temperaturen werden die Beobachtungen besser durch die Sutherlandsche Formel wiedergegeben; diese versagt aber völlig bei niedrigen Temperaturen.[4])

1) A. Eucken, Physik. Zeitschr. 14. p. 324. 1913.
2) M. Knudsen, Ann. d. Phys. 34. p. 603. 1911.
3) H. Kamerlingh Onnes u. S. Weber, Comm. of Leiden. Nr. 134.
4) H. Kamerlingh Onnes u. S. Weber, l. c.

Über die Änderung der Wärmeleitfähigkeit mit der Temperatur herrscht große Unsicherheit; die Frage hat früher viel Diskussion veranlaßt und ist zum Teil noch ungelöst. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die experimentell gefundene Temperaturvariation verschieden war, je nach der verwendeten Methode; indem man mit Hilfe der Schleiermacherschen Methode fand, daß K dieselbe Temperaturvariation wie η hat, während man bei den sogenannten Abkühlungsmethoden (Stefan, Warburg, Winkelmann) fand, daß β, der Temperaturkoeffizient von K, nur die Hälfte des Temperaturkoeffizienten von η betrug. Der Grund zu diesem Unterschied ist gewiß in dem Temperatursprung zu suchen, wie wir später sehen werden.

Die gewöhnlich verwendeten Methoden zur Bestimmung des Wärmeleitungskoeffizienten können in zwei Gruppen geteilt werden: die Abkühlungsmethoden (Stefan, Kundt, und Warburg, Winkelmann und ihre Schüler) und die stationären Methoden. Von diesen letzteren muß besonders die Methode von Christiansen[1]) erwähnt werden, welche sich dadurch auszeichnet, daß die Strömungen praktisch unmöglich gemacht werden können. Da die oberste Platte die höchste Temperatur hat, kann man nämlich die Strömungen verhindern, indem man die Platten dicht aneinanderbringt, weshalb eine Reihe absoluter Bestimmungen nach dieser Methode sicher von großem Interesse sein würden. Am meisten bekannt ist jedoch sicherlich die Methode Schleiermachers, welche in der letzten Zeit am meisten angewendet worden ist, entweder in ihrer ursprünglichen Form oder in der von R. Goldschmidt angegebenen, abgeänderten Form.

Bekanntlich besteht die Methode von Schleiermacher[2]) im folgenden. In der Achse einer horizontal liegenden Glasröhre wird ein Draht mit einem großen Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes ausgespannt. Schleiermacher verwendete selbst einen Nickeldraht von 320 mm Länge und 0,4 mm Dicke. Das Glasrohr wird mit dem Gase gefüllt, dessen Wärmeleitfähigkeit man zu bestimmen wünscht, und

---

1) C. Christiansen, Wied. Ann. **14**. p. 23. 1881; **19**. p. 282. 1883.

2) A. Schleiermacher, Wied. Ann. **34**. p. 623. 1888.

wird dann horizontal in ein Bad von der konstanten Temperatur T_0 gebracht. Der Draht wird mittels eines elektrischen Stromes erwärmt, und wenn der Zustand stationär geworden ist, wird die Stromstärke und der Widerstand im Drahte gemessen. Um die Wärmeableitung durch die Enden des Drahtes zu eliminieren, sind auf dem Drahte in 8 cm Abstand von den Enden ganz dünne Drähte, Elektroden oder Sonden, angebracht, so daß der elektrische Widerstand zwischen diesen Elektroden gemessen werden kann. Aus dem Widerstand wird die Temperatur des Drahtes berechnet. Mit Hilfe der Stromstärke und des Widerstandes oder des Potentialunterschiedes zwischen den Elektroden wird die entwickelte Energie, q, bestimmt. Durch einen besonderen Versuch im Vakuum wird die Strahlung ermittelt, wenn der Draht dieselbe Temperatur hat. Sie sei q_0. Wenn diese Messungen bei einem passenden Drucke ausgeführt sind, so daß die Konvektion keine Rolle spielt, so erhält man durch eine einfache Berechnung, daß die Wärmeleitfähigkeit des Gases, K, bei der Temperatur $\frac{T+T_0}{2}$ bestimmt ist durch

$$q - q_0 = Q_0 = \frac{2\pi L \cdot K}{\ln \frac{R}{r_0}} (T - T_0),$$

wo L die Länge der Drahtstückes zwischen den Elektroden, R den inneren Radius und r_0 den Radius des Drahtes bedeuten, während ln den natürlichen Logarithmus bezeichnet.

Mit Recht können verschiedene Einwände erhoben werden gegen die Schleiermachersche Methode in der Form, wie sie verwendet worden ist, z. B. waren nicht immer die Abstände der Elektroden von den Enden des Drahtes gut gewählt, und die Konvektion war kaum hinreichend eliminiert. Der wesentlichste Fehler kommt indessen daher, daß die Strahlung durch einen besonderen Versuch im Vakuum bestimmt wird. Ein solcher Versuch muß nämlich in diesem Falle einen viel zu großen Wert für die Strahlung ergeben, indem bei weitem der größte Teil der zugeführten Energie in diesem Falle durch die Enden des Drahtes abgeleitet wird. Alle diese Korrektionen ergeben doch kaum größere Fehler als einige Prozent, so daß die Versuche Schleiermachers als ein großer Fortschritt bezeichnet werden müssen. Besonders in den letzten Jahren ist nach dieser Methode von den Schülern des ver-

storbenen Professors Dorn[1]) eine große Arbeit ausgeführt worden.

Bevor ich dazu übergehe, die von mir verwendete Aufstellung zu beschreiben, werde ich zunächst die Fehlerquellen besprechen, welche der Schleiermacherschen Methode anhaften. Bei dieser Untersuchung zeigt sich, daß es möglich ist, durch eine rationelle Konstruktion des Apparates und mit Hilfe einiger Korrektionen die Methode zu einer Präzisionsmethode zu machen. Zunächst werde ich den Ort der Elektroden betrachten.

1. Mit Hilfe einer einfachen Berechnung analog der früher ausgeführten[2]), kann man das Verhältnis bestimmen zwischen der Wärmemenge $Q_2 T_m$, welche durch die beiden Querschnitte des Drahtes im Abstand $\lambda/2$ von der Mitte, und der Wärmemenge $Q_1 T_m$, welche durch die Oberfläche des Drahtes zwischen diesen beiden Punkten weggeht. Ist die gesamte Länge des Drahtes L, so habe ich in einer vorhergehenden Abhandlung gefunden, daß die gesamte pro Sekunde und Grad im Draht entwickelte Wärmemenge, Q, geschrieben werden kann als

$$Q = c\left(m^2 + \frac{x^2}{1 - \frac{1}{x} Tg\, x}\right), \quad \text{wo } c = \frac{4 A x}{L} \text{ und } m^2 = \frac{a}{c} \cdot \frac{w_0 \sigma^2}{4{,}188}.$$

Für das Verhältnis

$$\varphi = \frac{Q_2 T_m}{Q_1 T_m}$$

findet man leicht, wenn $\beta_1 = \lambda/L$:

$$\varphi = \frac{Q_2 T_m}{Q_1 T_m} = \frac{x^2}{m^2 + x^2} \cdot \frac{\mathrm{Sin}\, \beta x}{\beta x \,\mathrm{Cos}\, x - \mathrm{Sin}\, \beta x}.$$

Wenn nun gefordert wird, daß $\varphi \leqq \varepsilon$, erhält man eine Gleichung zur Bestimmung von β, wodurch λ und dadurch auch der Ort der Sonden bestimmt ist. Da das Verhältnis φ mit wachsendem m abnimmt, ist es am einfachsten, β für $m = 0$ zu bestimmen.

Ich werde die Berechnung für den von mir verwendeten Apparat I kurz durchführen. In diesem war ein Platindraht, $L = 55$ cm und $2 r_0 = 0{,}040$ cm, in einem Glasrohre von $2R = 2{,}30$ cm ausgespannt. Wir wollen annehmen, das Glas-

1) Vgl. z. B. E. Bannawitz, Ann. d. Phys. 48. p. 577. 1915.
2) S. Weber, Ann. d. Phys. 54. p. 168. 1917.

rohr sei mit CO_2 gefüllt, für welche $K_0 = 337 \cdot 10^{-7}$, und erhalten dann

$$Q = 28{,}1 \cdot 10^{-4} \quad \text{und} \quad c = 15{,}1 \cdot 10^{-8},$$

woraus

$$\frac{Q}{c} = 186{,}5.$$

Hieraus findet man $x = 18{,}1$. Wählt man

$$\frac{\lambda}{L} = 0{,}55,$$

so wird $\beta x = 7{,}2$ und $\varphi = 0{,}88 \cdot 10^{-3}$. Wenn also die Elektroden in 12 cm Abstand von den Enden angebracht werden, erhält man einen Fehler in der Wärmeleitungsbestimmung, der kleiner als $^1/_2$ Prom. ist. Wenn das Gas besser leitet wie CO_2, wird der Fehler noch kleiner.

2. *Die Korrektion wegen der Strahlung.* Wie schon oben erwähnt wurde, kann die Strahlungskorrektion bei diesen niedrigen Temperaturen nicht durch einen besonderen Versuch im Vakuum bestimmt werden. Diese Korrektion kann besser mit Hilfe der Strahlungsformel für das Metall und der Dimensionen des benutzten Drahtes bestimmt werden. Ist die Gesamtstrahlung des Metalles bei so niedrigen Temperaturen nicht bekannt, so kann sie leicht ermittelt werden in derselben Weise, wie ich es früher bei der Bestimmung der Gesamtstrahlung des Platins und des Wolframs gemacht habe[1]), indem dann eine Oberfläche verwendet wird, die in derselben Weise behandelt wurde wie der Draht in dem Schleiermacherschen Apparate. Dadurch erreicht man in diesem Falle eine genügende Genauigkeit, denn die Korrektion für die Strahlung beträgt gewöhnlich nur 1—2 Proz.

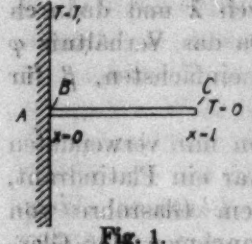


Fig. 1.

3. *Bestimmung der Ableitung durch die Elektroden.* Da der Querschnitt der Sonden nur klein ist im Vergleich zu dem Querschnitt des Drahtes, so können wir uns vorstellen, daß der Draht durch eine ebene Fläche A, die Sonde durch die Stange B (vgl. Fig. 1) dargestellt wird. Nennt man die äußere Wärmeleitfähigkeit s und die Wärmeleitfähigkeit

1) S. Weber, Ann. d. Phys. 54. p. 173. 1917.

des Metalles $\varkappa$, so ist die Temperaturverteilung längs der Sonde bestimmt durch[1])

$$T = Ae^{-ax} + Be^{ax}, \quad \text{wo} \quad a = \sqrt{\frac{s \cdot 2\pi r}{\varkappa \pi r^2}},$$

indem der Durchmesser der Sonde $2r$ ist. Wenn die Grenzbedingungen $x = 0$, $T = T_1$ und $x = l$, $T = 0$ sind, so erhält man für die Wärmemenge, die von dem Platindraht zwischen den beiden Sonden kommt, und durch diese abgeleitet werden

$$q T_1 = \varkappa \pi r^2 \left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=0} = T_1 \pi r \sqrt{2 \varkappa s r} \cdot \frac{e^{2al} + 1}{e^{2al} + 1}.$$

Hieraus findet man leicht das Verhältnis q/Q. Ich werde die Berechnung für den Apparat I durchführen. s für die Elektrode zu berechnen, ist ziemlich kompliziert; da es sich aber nur um eine kleine Korrektion handelt, verwende ich den Wert von s, der aus Q berechnet werden kann. Die vom Draht weggeführte Wärmemenge, Q, war, wenn der Apparat mit atmosphärischer Luft gefüllt war, $Q = 0{,}002418$ g cal/sec Grad. Hieraus $s = 0{,}000685$. Man findet, da $l = 1{,}12$ cm, $2r = 0{,}008$ cm, daß $a = 2{,}46$, daher kann

$$\frac{e^{2al} + 1}{e^{2al} - 1}$$

gleich 1 gesetzt werden, woraus sich $q = 26 \cdot 10^{-7}$ und

$$\frac{q}{Q} = 1{,}08 \cdot 10^{-3}$$

ergibt, so daß der Fehler in der Wärmeleitungsbestimmung, der von der Ableitung durch die Sonden herrührt, nur 1 Prom. beträgt.

Für ein anderes Gas erhält man für denselben Apparat, wenn die von dem Mittelstück abgeleitete Energie gleich Q' ist,

$$\frac{q'}{Q'} = \frac{q}{Q} \sqrt{\frac{Q}{Q'}},$$

oder

$$\frac{q'}{Q'} = 1{,}08 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{Q}{Q'}}.$$

4. *Die Korrektion wegen der Dicke der Glaswand.* Wenn der Radius des Platindrahtes r_0 und der innere und äußere

1) Vgl. z. B. O. Chwolson, Lehrbuch der Physik. Bd. III. p. 341.

Radius der Glasröhre R_1 und R_2 genannt wird, muß man im stationären Zustande die Gleichungen haben

$$Q = \frac{2\pi K_1 \cdot L}{\ln \frac{R_1}{r_0}} (T - X) = \frac{2\pi k_g L}{\ln \frac{R_2}{R_1}} (X - T_0) = \frac{2\pi K L}{\ln \frac{R_1}{r_0}} (T - T_0),$$

wo K_1 und k_g bzw. die Wärmeleitfähigkeiten des Gases und des Glases darstellen, während K denjenigen Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten bedeutet, den man für das Gas findet, wenn das Glas als für die Wärme unendlich gut leitend vorausgesetzt wird. T ist die Temperatur des Drahtes, T_0 und X die Temperaturen der Glasröhre bzw. außen und innen. Aus diesen Gleichungen findet man

$$\frac{1}{K_1} = \frac{1}{K} - \frac{1}{k_g} \cdot \frac{\log R_1 - \log R_2}{\log r_0 - \log R_1}.$$

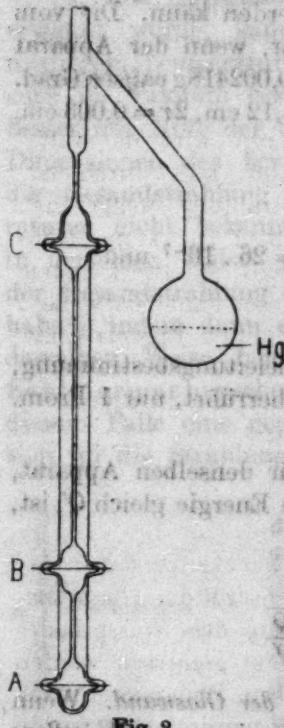


Fig. 2.

Wenn k_g bekannt ist, kann also K_1 leicht gefunden werden. Da diese Korrektion bei einigen der untersuchten Gasen ca. $^1/_2$ Proz. beträgt, muß man die Wärmeleitfähigkeit des Glases kennen, und sie wurde deshalb in der folgenden Weise bestimmt. Aus derselben Glassorte, wie sie im Apparat verwendet war, wurde ein Kapillarrohr hergestellt, dessen lichte Weite $2r = 0{,}08604$ cm betrug, während der äußere Diameter $2R = 0{,}984$ cm war. Darauf wurden (vgl. Fig. 2) bei A, B und C Behälter geblasen, in die dicke Platindrähte eingeschmolzen wurden. Es wurde besonderes Gewicht darauf gelegt, daß der Übergang von der Kapillare zum Behälter überall dieselbe Form hatte. Der Apparat wurde mit destilliertem Quecksilber gefüllt, von der Pumpe abgeschmolzen und in Eis gebracht, worauf der elektrische Widerstand bestimmt wurde. Es wurde gefunden $w_0 (AB) = 0{,}082499\ \Omega$ und $w_0 (BC) = 0{,}268821\ \Omega$, und für den Temperaturkoeffizient zwischen 0° und 17° C 0,000895, in guter Über-

einstimmung mit Jaeger und v. Steinwehr.[1]) Die Längen der Quecksilbersäulen wurden durch Messung mit dem Kathetometer und aus dem elektrischen Widerstand ermittelt. Bei der kurzen Säule war $l = 5{,}044$ cm und bei der langen $l_1 = 16{,}615$ cm. Nachdem die Konstanten in dieser Weise bestimmt waren, wurde der Apparat mit einem Normalthermometer in ein großes Wasserbad mit einem kräftigen Rührer gebracht. Der Apparat und das Normalthermometer wurden dicht an den Rührer gestellt, so daß sie immer in stark strömendem Wasser standen. Die Quecksilbersäulen wurden nun mit Hilfe eines elektrischen Stromes von ca. 4 Amp. erwärmt, der bei A hineingeschickt wurde und bei C wieder herauskam; von dort wurde er durch einen Normalwiderstand von $^1/_{10}$ Ω geleitet. Dieser stand in Petroleum. Als der Zustand stationär geworden war, wurde mit dem Kompensationsapparat der Spannungsunterschied zwischen A und B, zwischen B und C und zwischen den Enden des Normalwiderstandes gemessen. Die Thermokräfte wurden durch Kommutierung des Stromes eliminiert.

Die im Quecksilber entwickelte Energie wird im stationären Zustande teils durch die Glaswand, teils durch Ableitung von den Enden, teils durch Strahlung weggeführt. Der letzte Teil ist jedoch so gering, daß er gar keine Rolle spielt. Die Ableitung durch die Enden wird eliminiert, indem man die Energiemenge, welche in der kurzen Säule entwickelt wird, von der in der langen Säule entwickelten Energiemenge abzieht und rechnet, daß die übrigbleibende Energiemenge durch die Glaswand in radialer Richtung auf der Strecke $l_1 - l$ abgeleitet worden ist. Hieraus erhält man

$$\frac{(E_1 - E)J}{4{,}188} = \frac{2\pi(l_1 - l)k_T}{\ln\frac{R}{r}}(T_1 - T).$$

T_1 wird aus dem Widerstande der Quecksilbersäulen berechnet. T, die Temperatur an der Außenseite der Glaswand, konnte jedoch nicht aus der Temperatur des Wasserbades bestimmt werden, sondern sie mußte direkt gemessen werden mit Hilfe eines Platinthermometers, dessen Widerstand nach der Methode von Kohlrausch gemessen wurde. Dies wurde in der folgenden Weise gemacht. Ein dünner Platindraht,

1) W. Jaeger u. H. v. Steinwehr, Ann. d. Phys. 45. p. 1106. 1914.

Durchmesser 50 μ, wurde durch flüssiges Pizein gezogen und straff auf die Kapillare aufgewickelt, worauf das Ganze auf ca. 60° erhitzt wurde. Dabei schmolz der Platindraht fest an das Glas, so daß eine gute wärmeleitenden Verbindung hergestellt wurde, wobei der Platindraht gleichzeitig elektrisch isoliert war. Es zeigte sich nun, daß die Temperatur an der Außenwand der Kapillare immer größer war als die Temperatur des Normalthermometers, wenn der elektrische Strom geschlossen war. Wenn z. B. die Temperatur der Quecksilbersäule 10° höher als die Temperatur des Wasserbades war, so war die Temperatur an der Außenwand ca. 0,8° höher als die Temperatur des Wasserbades.[1]) Die Geschwindigkeit des Rührers war bei diesen Versuchen sehr groß, und der Thermometerbehälter stand möglichst dicht an der Kapillare. Bei einer Reihe anderer Messungen zeigte es sich, daß dieser Temperaturunterschied praktisch unabhängig war von der Stärke des Rührens.

Drei verschiedene Messungsreihen, in denen der Temperaturunterschied, $T_1 - T$, variierte, ergaben das folgende.

1. Messung:	k_v	=	0,002307	g cal/sec Grad
2. „ :	„	=	2326	„
3. „ :	„	=	2314	„
Im Mittel:	k_v	=	0,002315	bei 22° C

Da die Wärmeleitfähigkeit bei diesen Temperaturen sich nur langsam ändert, können wir diesen Wert auch bei 0° C verwenden, um so mehr, als die Korrektion nur gering ist.

Hieraus erhält man angenähert für den Apparat I: $K_1 = K\,(1 + 12{,}46\,K)$. Für Wasserstoff, wo $K = 4150 \cdot 10^{-7}$, erhält man so eine Korrektion von ca. $^1/_2$ Proz. Bei schlechter leitenden Gasen ist die Korrektion natürlich kleiner.

Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit des Glases nach dieser Methode stimmt gut mit den für ähnliches Glas früher gefundenen Werten überein. Es ist also ersichtlich, daß wir hier eine einfache und bequeme Methode besitzen, um die Wärmeleitfähigkeit eines Isolators zu bestimmen.

5. *Die Korrektion wegen des Temperatursprunges.* Eine der Voraussetzungen bei der Ableitung der Formel $K = 2{,}5\,c_v \cdot \eta$

1) Vgl. z. B. A. Winkelmann, Handbuch der Physik. Bd. III. p. 448. 1906.

ist die, daß die mittlere freie Weglänge verschwindend klein ist gegenüber den Dimensionen des verwendeten Apparates. Wenn die Dimensionen des Apparates vergleichbar werden mit der mittleren freien Weglänge, λ, so ändern sich K und η bzw. wegen des Temperatursprunges und wegen der Reibung. Wie f geändert wird, ist eine sehr komplizierte Frage.[1])

Nach Kundt und Warburg wird der Temperatursprung bei der festen Oberfläche, ΔT, durch die Gleichung definiert

$$\Delta T = -\gamma \cdot \frac{dT}{dn},$$

wo n die Richtung der Normale und T die Temperatur bedeuten. Sie fanden experimentell, daß $\gamma = a \cdot \lambda$. Mit dem

1) Einfach wird es wieder, f zu bestimmen, wenn die Dimensionen des Apparates sehr viel kleiner als die mittlere freie Weglänge werden. In diesem Falle ist es nicht berechtigt, von einer inneren Reibung zu sprechen; die analoge Größe, „die molekulare Reibung", kann folgenderweise gefunden werden. Wir denken uns zwei parallele Platten A und B, deren Abstand viel kleiner als λ sei. Wenn sich die Platte B in ihrer eigenen Ebene mit der Geschwindigkeit v bewegt, so wird pro Quadratzentimeter und pro Sekunde die folgende Bewegungsgröße an die Platte A übergeführt:

$$\frac{1}{4} N m \cdot \Omega \cdot v = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{273}{T}} \sqrt{\varrho_0} \cdot p v \qquad (1)$$

indem ich dieselben Bezeichnungen wie M. Knudsen*) verwende. Die „molekulare Reibung" wird dann:

$$\mu = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sqrt{273}}{\sqrt{T}} \sqrt{\varrho_0}.$$

Für die molekulare Wärmeleitung, ε_T, fand M. Knudsen, wenn der Akkkommodationskoeffizient $a = 1$ ist:

$$\varepsilon_T = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\varrho^0}} \cdot \frac{1}{\sqrt{273 \cdot T}}.$$

Da weiter

$$c_v = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{273 \cdot \varrho_0},$$

erhält man

$$\frac{\varepsilon_T}{\mu c_v} = \frac{4}{3}.$$

Besitzen die Moleküle auch noch innere Energie, ε_A, so erhält man

$$\frac{\varepsilon_T + \varepsilon_A}{\mu c_v} = \frac{1}{2}\left\{\frac{c_p}{c_v} + 1\right\}.$$

*) Vgl. M. Knudsen, Ann. d. Phys. 34. p. 606. 1911.

Temperatursprung haben sich besonders M. v. Smoluchowski, E. Gehrcke[1]) und Martin Knudsen[2]) beschäftigt. M. v. Smoluchowski hat den Temperatursprung sowohl theoretisch wie experimentell behandelt. In seiner ersten Berechnung[3]) legte er der Untersuchung die Hypothese von Clausius zugrunde. Er fand, indem ich den von M. Knudsen definierten Akkommodationskoeffizient, a, eingeführt habe, daß

$$\gamma/\lambda = 0{,}70 + \frac{4(1-a)}{3a}.$$

Später hat Smoluchowski[4]) wieder γ berechnet, indem er von der Maxwellschen Hypothese ausging. Nach einer sehr eleganten Rechnung fand er

$$\gamma/\lambda = \frac{15}{2\pi} \cdot \frac{2-a}{2a},$$

wo λ die mittlere freie Weglänge, wie sie in der Clausiusschen Hypothese definiert ist, bedeutet, also

$$\lambda = \frac{\pi\sqrt{2\pi}}{4} \cdot \frac{\eta}{\sqrt{p\varrho}}.$$

Wir wollen nun berechnen, wie γ in die Formel für K eingeht. Eine einfache Rechnung zeigt, daß

$$(I) \qquad Q = \frac{2\pi L \cdot K(T-T_0)}{\ln\frac{R}{r_0} + \gamma\left\{\frac{1}{R} + \frac{1}{r_0}\right\}}.$$

Wenn $\gamma = 0$ ist, so erhält man die übliche Formel für K

$$Q_0 = \frac{2\pi L \cdot K \cdot (T-T_0)}{\ln\frac{R}{r_0}}.$$

Hieraus findet man[5])

$$\gamma = \frac{\ln\frac{R}{r_0}}{\frac{1}{r_0} + \frac{1}{R}}\left\{\frac{Q_0}{Q} - 1\right\} \quad \text{und} \quad Q_0 = Q\left\{1 + \frac{\frac{1}{R} + \frac{1}{r_0}}{\ln\frac{R}{r_0}}\gamma\right\}.$$

1) E. Gehrcke, Ann. d. Phys. 11. p. 102. 1900.

2) M. Knudsen, Ann. d. Phys. 34. p. 655. 1911.

3) M. v. Smoluchowski, Ritter v. Smolan, Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wiss. Wien 107. IIa. p. 304. 1898.

4) M. v. Smoluchowski, Ritter v. Smolan, Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wiss. Wien 108. IIa. p. 5. 1899.

5) M. v. Smoluchowski, Wied. Ann. 64. p. 101. 1898.

Mit Hilfe dieser Formeln ist es nun leicht, γ aus einer Reihe von Beobachtungen zu bestimmen bzw. eine Beobachtungsreihe zu korrigieren, wenn γ bekannt ist. Voraussetzung für die Benutzung der von Smoluchowski abgeleiteten Werte für γ ist es, daß λ klein ist im Verhältnis zu $2r_0$. Wird $2r_0$ klein im Vergleich zu λ, so nähern wir uns an der Oberfläche des Drahtes der molekularen Wärmeleitfähigkeit. In diesem Falle kann man nicht erwarten, daß die Formel (I) die richtigen Werte für K ergibt. Das ist auch daraus zu ersehen, daß der Grenzwert der Formel (I) nicht mit der direkt abgeleiteten Formel für die molekulare Wärmeleitfähigkeit zwischen zwei koaxialen Zylinderflächen übereinstimmt.[1])

Ich werde noch kurz die Variation von γ mit der Temperatur besprechen, indem wir von der Formel

$$\gamma = k_1 \cdot \frac{2-a}{2a} \cdot \lambda$$

ausgehen, wo k_1 ein Zahlenfaktor ist. Die Temperaturvariation von γ muß dieselbe sein wie für das Produkt

$$\frac{2-a}{2a} \cdot \lambda.$$

Wenn die Reibung dargestellt wird durch

$$\eta = \eta_0 \cdot \left(\frac{T}{273{,}1}\right)^{\frac{1}{2}+m},$$

so erhält man

$$\lambda = \lambda_0 \cdot \left(\frac{T}{273{,}1}\right)^{1+m}.$$

Was nun den Ausdruck

$$\frac{2-a}{2a}$$

betrifft, so hat Knudsen gefunden, daß der Akkommodationskoeffizient des Wasserstoffs ganz schwach mit der Temperatur variiert. Zwischen 0^0 und -190^0 war der Temperaturkoeffizient ca. $-0{,}001$. Wie ich später zeigen werde, findet man für den Akkommodationskoeffizienten des Neons auf Grund der experimentell gefundenen Werte des Temperatursprunges einen ähnlichen Wert.

1) M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. 35. p. 995. 1911.

Hieraus erhält man folgendes: Nennt man die wegen des Temperatursprunges korrigierte Wärmeleitfähigkeit K, und den unkorrigierten Wert K', so ist

$$\pi' = K \cdot \frac{1}{1 + \frac{\frac{1}{R} + \frac{1}{r_0}}{\ln \frac{R}{r_0}} \cdot \gamma}.$$

Da γ sehr stark mit der Temperatur wächst, ist es verständlich, daß der Temperaturkoeffizient sehr viel kleiner bei K' als bei K werden kann. Dies kann leicht die großen Abweichungen erklären, die man experimentell in dem Werte von β gefunden hat.[1])

6. *Die Korrektion wegen der Strömungen.* Kundt und Warburg fanden bei ihren Versuchen, daß die Wärmeleitfähigkeit bei höheren Drucken mit dem Drucke wächst. Dies wird durch die Strömungen verursacht. Die Bedeutung der Konvektion hängt natürlich von der Art der Strömungen ab, und diese sind natürlich wieder von der Form und den Dimensionen des Apparates abhängig. Die mathematische Berechnung des Einflusses der Konvektion ergibt im allgemeinen so schwierige mathematische Probleme, daß sie nicht gelöst werden können. Kundt und Warburg fanden experimentell, daß es bei jedem in ihren Apparaten untersuchten Gase ein Druckgebiet gab, wo die Strömungen keine Rolle spielten; dies zeigt sich dadurch, daß K konstant war. Die Lage und Größe dieses Gebietes ist natürlich verschieden bei verschiedenen Gasen und Apparaten. Im allgemeinen ist es als zweckmäßig anzusehen, einen Apparat von kleinen Dimensionen zu wählen, weil die Strömungen dann großem Widerstand begegnen; dies ist z. B. einer der Vorteile bei der Christiansenschen Wärmeleitungssäule. In diesem Falle muß man jedoch den Temperatursprung berücksichtigen.[2])

1) Vgl. p. 327.

2) Bei relativen Messungen kann man vorteilhaft ein dünnes Band statt eines Drahtes in dem Versuch von Schleiermacher verwenden. Dies ist von Vorteil sowohl in bezug auf die Ableitung durch die Enden als in bezug auf den Temperatursprung. Zu absoluten Messungen ist ein solches Band in einem runden Glasrohr jedoch nicht geeignet, wegen der Schwierigkeiten bei der Berechnung der Abhängigkeit der Wärmeleitung von den Dimensionen.

Oberbeck hat versucht, die Frage mathematisch zu lösen, indem er alle in die Differentialgleichungen eingehenden Größen in Reihenentwicklungen nach a, dem Ausdehnungskoeffizienten der Luft, entwickelt. Im allgemeinen ist jedoch die so gefundene Lösung nicht konvergent. Oberbeck[1]) versuchte es, die Berechnung für zwei konzentrische Kugelflächen zu berechnen. Dies gelang jedoch nicht; durch Betrachtung der Koeffizienten der Reihenentwicklungen findet er aber, daß die wegen der Strömung weggeführte Wärmemenge in erster Näherung proportional ist mit

$$\frac{a^2 \varrho_0^4 c v^3 g^2}{K \eta^2},$$

wo a der Ausdehnungskoeffizient, ϱ_0 die Dichte und g die Schwerebeschleunigung sind. Diese Formel, die nur dann gilt, wenn die Geschwindigkeit der Strömungen klein ist, kann auch leicht für ein paar planparalleler, horizontaler Platten direkt abgeleitet werden. Hieraus findet man, wenn der Abstand der Platten a ist, daß die pro Quadratzentimeter abgeleitete Wärmemenge geschrieben werden kann:

$$\frac{2K}{a} \Delta T + \text{constant} \cdot \frac{a^3 c^2 g^2 \varrho_0^4}{\eta^2 K} \Delta T^3,$$

wo ΔT die Temperaturdifferenz bedeutet.

Mit mehr Erfolg ist der Einfluß der Strömungen auf die Wärmeleitfähigkeit von L. Lorenz[2]) behandelt worden. Ich werde die Methode und Theorie von Lorenz ganz kurz besprechen, weil sie ein Analogon bilden zu meiner Methode der Elimination von dem Einfluß der Strömungen.

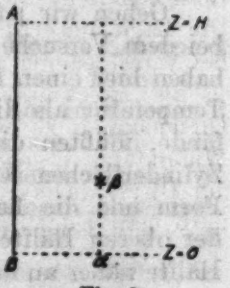


Fig. 3.

Lorenz betrachtet eine unendlich breite Platte AB (vgl. Fig. 3), welche vertikal aufgehängt ist und die Temperatur $T + \Theta$ hat, wo T die Lufttemperatur in unendlichem Abstand von der Platte bedeutet. Die Höhe der Platte sei H. Indem Lorenz von horizontalen Strömungen absieht, stellt er die Bewegungsgleichung für die Bewegung der Luft in der Nähe der Platte auf. Diese Bewegungen sind dann senkrecht

1) A. Oberbeck, Wied. Ann. 7. p. 291. 1879.
2) L. Lorenz, Ann. Wied. 13. p. 582. 1881.

und parallel zu der Platte und besitzen Geschwindigkeiten, welche nach der Annahme Lorenz' von der z-Koordinate unabhängig sind, während sie jedoch natürlich von der x-Koordinate und den Eigenschaften der Luft abhängen. Lorenz setzt weiter voraus, daß die Luft, welche z. B. bei α einströmt und doch die Temperatur T besitzt, und danach unter Erwärmung in die Höhe steigt, schon im Punkte β, der so liegt, daß $\alpha\beta$ klein gegen H ist, die konstante Temperatur angenommen hat, welche im Punkte β vorhanden sein würde, wenn keine Strömung stattgefunden hätte. Auf Grund dieser Voraussetzungen, die jedenfalls mit großer Annäherung für die Luftschichten gelten müssen, die dicht an der Platte liegen und daher auch die größte Rolle spielen, gelang es Lorenz, die Differentialgleichungen zu integrieren. Er fand, daß die von der Platte pro Quadratzentimeter und Sekunde verlorene Wärmemenge geschrieben werden kann:

$$L = N^4 \sqrt{\frac{c g K^2}{\eta H T}} \cdot \sqrt{\varrho_0}\, \Theta_0^{5/4},$$

wo $N = 0{,}548$ ist. Lorenz fand eine ganz gute Übereinstimmung zwischen dieser Formel und seinen eigenen Versuchen. Eine weitere Betätigung der Formel lieferten die Versuche von Dulong und Petit; man darf daher wohl schließen, daß die von Lorenz bei der Ableitung der Formel verwendeten Voraussetzungen einigermaßen erfüllt sind.

Gehen wir jetzt dazu über, den Einfluß der Strömungen bei dem Versuche von Schleiermacher zu betrachten. Wir haben hier einen horizontal ausgespannten Draht von höherer Temperatur als die Umgebung; wenn keine Strömung stattfände, müßten die isothermen Flächen zum Draht koaxiale Zylinderflächen sein. Durch die Strömungen werden nun die Form und die Lagen dieser Flächen geändert, indem sie in der oberen Hälfte von dem Draht wegrücken, in der unteren Hälfte näher an den Draht heranrücken. In der oberen Hälfte geht daher mehr und in der unteren Hälfte weniger Wärme weg, als wenn die Strömungen nicht vorhanden wären. Es ist dann auch direkt ersichtlich, daß der Einfluß der Strömungen in erster Näherung durch eine Größe zweiter Ordnung in der Geschwindigkeit ausgedrückt werden kann, wie es aus der Oberbeckschen Formel hervorgeht. Die Strö-

mungslinien werden eine Form haben, ähnlich der in Fig. 4 gezeichneten.

Daß die Strömungen einen großen Einfluß ausüben können auf die weggeführte Wärmemenge, ersieht man aus der folgenden Tabelle, welche eine Reihe von Messungen mit dem Apparat II enthalten; die Konstanten des Apparates finden sich p. 347. Der Apparat war bei dieser Messungsreihe mit trockener, kohlensäurefreier, atmosphärischer Luft gefüllt.

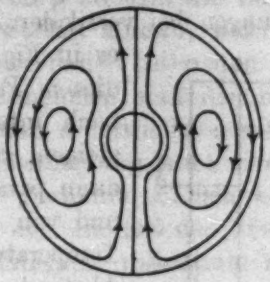


Fig. 4.

Tabelle I.

Apparat horizontal aufgestellt.

p	ΔT	$\frac{Q}{\Delta T}$	q_1	q_2	$C_p^4 \Delta T^2$
0,718	25,462	0,0018318			
1,852	25,103	18548			
3,51	25,024	18612			
6,98	24,923	18667			
9,90	24,877	18690			
15,44	24,776	18760	0,0018664	0,0000096	0,0000050
21,95	24,497	18951	18654	297	199
29,76	23,783	19492	18629	863	633
45,46	21,542	21380	18553	2827	2827
60,57	19,608	23363	18486	4877	7382
75,64	18,169	25121	18438	6683	15417

In Kolonne 1 steht der Druck p in cm Hg; in Kolonne 2 der Temperaturunterschied, ΔT, zwischen dem Draht und der Umgebung, deren Temperatur 0° C war, und in Kolonne 3 die weggeführte Wärmemenge in g cal/grad sec. Wie man aus der Tabelle oder noch besser aus der Kurve ersieht, ist bei Atmosphärendruck die durch die Strömungen abgeleitete Wärmemenge ca. 35 Proz. In diesem Falle ist jedoch mit großer Temperaturdifferenz gearbeitet worden, ca. 18° C, so daß es natürlich möglich wäre, die Korrektion beträchtlich zu reduzieren, indem man eine kleinere Temperaturdifferenz verwendet. In der Tabelle sieht man in Kolonne 4 die wegen der Wärmeleitfähigkeit abgeleitete Wärmemenge q_1. In Kolonne 5 die wegen der Konvektion abgeleitete Wärmemenge, q_2. Nach der früher erwähnten Berechnung Oberbecks sollte

man erwarten, daß diese Wärmemenge proportional $p^4 \Delta T^2$ wäre. Man sieht indessen aus der Kolonne 6, daß die Übereinstimmung nicht sehr befriedigend ist.

Gehen wir indessen dazu über, den Einfluß der Strömungen bei vertikaler Aufhängung desselben Drahtes, so wie es in Fig. 5 ersichtlich ist, zu untersuchen. In diesem Falle wird die Luft längs der Glaswand nach unten sinken und am Draht in die Höhe steigen. Die kalte Luft von der Wand wird dann parallel zum Draht in die Höhe steigen[1]) und von diesem erwärmt werden, bis sie die Temperatur erreicht hat, die sie in demselben Abstand vom Draht haben würde, wenn keine Strömung vorhanden wäre. Wenn die Luft diese Temperatur erreicht hat, wird sie bei der fortgesetzten Strömung ihren Wärmeinhalt nicht ändern, da sie von der Strömung nur an Stellen geführt wird, welche dieselbe Temperatur besitzen.

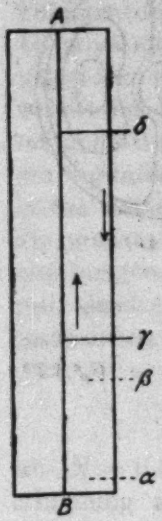


Fig. 5.

Wir sehen, daß wir hier ein Analogon zu dem Fall von Lorenz haben; während aber die Platte in dem Versuch von Lorenz überall dieselbe Temperatur besitzt, ist dies bei dem Draht nicht der Fall. Wir dürfen also erwarten, daß die Luft, die im Punkte α (vgl. Fig. 5) in die Höhe steigt und dort die Temperatur der Wände hat, ziemlich bald, z. B. im Punkte β, die konstante Temperatur erreicht hat, indem die für die Erwärmung nötige Wärmemenge von dem untersten Stück des Drahtes genommen worden ist. Für den Draht wird dies einer verstärkten Ableitung durch die Enden ähneln. Etwas Ähn-

---

1) Eine einfache Rechnung zeigt, daß die Korrektion wegen der Ausdehnung der aufsteigenden Luft verschwindend ist. Man findet, daß der Wärmeverlust V zweier paralleler vertikaler Platten mit der Temperaturdifferenz 2Θ und im Abstande $2a$ geschrieben werden kann

$$V = -K\frac{\Theta}{a}\left\{1 + \frac{1}{45}\frac{\varrho^2 g^2 a^4}{T^2 K \eta J}\right\},$$

wenn die Ausdehnung der aufsteigenden Luft berücksichtigt wird. Hieraus erhalten wir für zwei Platten in Luft bei Atmosphärendruck:

$$V = -K\frac{\Theta}{a}\left(1 + \frac{a^4}{3000}\right).$$

liches macht sich natürlich in kleinerem Maßstab für die längs der Glaswand herabsinkende Luft am oberen Ende des Apparates geltend.

Während der weiteren Strömung von β ab wird die Luft nicht mehr erwärmt, da sie nur an Stellen kommt, welche dieselbe Temperatur haben; bringen wir daher bei γ und δ ein paar Sonden an, so dürfen wir annehmen, daß die gesamte in dem Drahtstück zwischen γ und δ entwickelte elektrische Energie durch kinetische Wärmeleitung abgeleitet wird. Wenn die Elektroden an den richtig gewählten Stellen befestigt sind, so muß es möglich sein, den Einfluß der Strömungen auf die kinetische Wärmeleitfähigkeit vollständig zu eliminieren. Da die Wärmeableitung wegen der Strömungen selbst in diesem einfachen Falle sehr schwierig zu berechnen ist, so ist es nicht leicht, im voraus den Ort der Elektroden zu bestimmen; dies kann aber natürlich auch experimentell vorgenommen werden. Als eine vorläufige Prüfung der hier dargelegten Theorie habe ich auch die Wärmeabgabe des oben erwähnten Apparates II in vertikaler Stellung. Die Messungen sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

Tabelle II.

Apparat vertikal aufgestellt.

p	ΔT	$\frac{Q}{\Delta T}$
73,91	19,248	0,0018599
65,93	19,287	18559
62,23	19,299	18552
50,25	19,330	18519
39,02	19,349	18501
38,93	19,350	18492
31,60	19,342	18494
25,01	19,336	18493
15,26	19,351	18478
9,33	19,390	18454
6,29	19,411	18438
3,642	19,450	18404
1,534	19,567	18304
0,640	19,835	18073
0,206	20,912	17188

Aus dieser Tabelle oder noch besser aus der graphischen Darstellung dieser zwei Messungsreihen in Fig. 6 ersieht man, daß die Variation in $Q/\Delta T$ in der horizontalen Stellung

35 Proz. beträgt, während sie in der vertikalen Stellung bei einer noch größeren Temperaturdifferenz ca. 6 Prom. im selben Druckintervall beträgt; das ist ca. 50mal kleiner. Wir ersehen hieraus, daß wir eine brauchbare Methode zur Elimination des Einflusses der Strömungen auf die kinetische

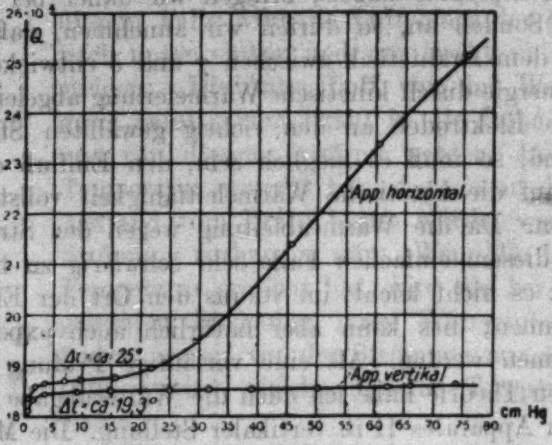


Fig. 6.

Wärmeleitung erhalten haben, und die nachfolgenden Untersuchungen über atmosphärische Luft und reine Gase werden den besten Beweis für die Brauchbarkeit der Methode erbringen.

Bei den endgültigen Bestimmungen der Wärmeleitfähigkeit von den verschiedenen Gasen wurden besonders drei verschiedene Apparate verwendet, die ich der Einfachheit halber I, II und III nennen werde. Der Apparat I ist in Fig. 7 dargestellt. Man sieht hier das Glasrohr, *G*, in dessen Achse der Platindraht ausgespannt ist. Oben waren durch Einschmelzen drei dicke Drähte, 1, 2 und 3, durch das Glas hindurchgeführt. Von diesen diente 2 der Stromzuführung. Unmittelbar nach der Einschmelzung ging dieser in einen 1,5 mm dicken Kupferdraht über, woran der Platindraht gelötet war. Unten wurde der Platindraht wieder an einen dicken Kupferdraht gelötet, in dessen Verlängerung die Stahldrahtspirale, die wieder in einen Platindraht überging, befestigt war. Unten ging das Glasrohr, *G*, in ein engeres Rohr aus Bleiglas über, wodurch die Einschmelzung in hohem Maße

erleichtert wurde. Der zu den Messungen verwendete Platindraht war durch ausgesuchte Diamanten gezogen, so daß er absolut rund war. Der Durchmesser wurde durch Wägung ermittelt. Die Elektroden wurden mit Gold an den Platindraht gelötet, indem die Enden der Elektroden elektrolytisch vergoldet wurden. Bei dem Löten, das durch Glühen des Drahtes mittels eines elektrischen Stromes gemacht wurde, darf man den Draht nicht stärker als nötig erhitzen, da man sonst eine Verlängerung des Drahtes riskiert; ebenfalls muß man bei der Wahl der Stahldrahtspirale vorsichtig sein. Wenn diese zu kräftig ist, riskiert man eine langsame Änderung des elektrischen Widerstandes. Die Elektroden waren mit je einem der sehr dünnen Platindrähte verbunden, die längs der Glaswand ausgespannt waren; diese standen wieder mit 1 und 3 in Verbindung. Wie man aus der Figur ersieht, sind an den dicken Kupferdrähten Glimmerplatten angebracht, welche teils die Zentrierung des Drahtes erleichterten, teils zur Befestigung der dünnen Platindrähte und teils dazu dienten, den Luftströmungen im Apparat einen möglichst regelmäßigen Verlauf zu geben. Bevor der Draht 4 eingeschmolzen wurde, wurde das ganze System sorgfältig zentriert, worauf die Einschmelzung ausgeführt wurde, während der Draht und die Feder durch ein an dem als Strom ableitung dienenden Draht 4 angehängtes Gewicht gespannt wurden. Die ganze Zusammenstellung des Apparates wurde in hohem Grade durch den Schliff *S* erleichtert, der mit Pizein gedichtet werden konnte. Durch ein Seitenrohr, *d*, stand der Apparat mit den nötigen Hilfsapparaten in Verbindung, wie Quecksilbermanometer, Gaedepumpe mit Mc Leod-Manometer und Kühlern, welche mit flüssiger Luft umgeben werden konnten, samt einer abgeänderten Töplerpumpe, die für die Aufnahme und Sammlung der verschiedenen Gase diente usw.

Fig. 7.

Um während der Messung die Glaswand auf 0° C halten zu können, wurde der Apparat in ein dazu eingerichtetes

Eisbad gebracht, welches sich ganz vorzüglich bewährt hat. Es bestand aus zwei koaxialen Zinkzylindern, deren Zwischenraum mit Korkmehl (gemahlenem Kork) gefüllt war. Um einen allzu starken Wärmestrom zum Eis wegen der Wärmeleitung durch den inneren Zylinder zu verhüten, wurde in diesen oben ein 20 cm breiter Zylinderring aus dünnem Neusilberblech eingelötet. Es zeigte sich, daß die Wärmeisolation vorzüglich war. In diesem Bade, das an einen schweren Tisch festgeschraubt wurde, wurde der Apparat ganz fest aufgestellt, indem der unterste Teil des Apparates in ein Rohr hineinpaßte, das unten im Bad befestigt war. Gleichzeitig wurde dafür gesorgt, daß der Draht vertikal war. Dies gelang mit Hilfe der Libelle *L*, indem diese justiert wurde, bevor der Apparat in das Bad hineingebracht wurde.

Der Apparat II war in ganz ähnlicher Weise konstruiert, nur waren die Dimensionen etwas verschieden. Dieser Apparat wurde indessen nicht zu absoluten Messungen verwendet, da die Feder, welche den Platindraht gespannt hielt, zu kräftig gewählt war. Dies zeigte sich dadurch, daß der elektrische Widerstand sich ca. 4 Prom. im Laufe von zwei Monaten änderte.

Der Apparat III war zum Teil in derselben Weise konstruiert; er hatte aber einen frei hängenden Draht, der durch ein Gewicht gespannt wurde, das durch Füllen eines Glasrohres mit Wolframpulver hergestellt war. Die näheren Einzelheiten sind aus Fig. 8 leicht zu ersehen. In diesem Falle weiß man, daß der Draht, wenn er frei hängt, absolut senkrecht ist, so daß er genau parallel zu der Richtung der Strömungen steht. Der Draht war außerdem mit drei Elektroden versehen, von denen die mittlere durch ein Versehen eine doppelte geworden war, so daß die Wärmeableitung durch sie verdoppelt wurde. Der Apparat III war, da ich die Glimmerplatten gerne beibehalten möchte, schwierig so aufzustellen, daß der Draht frei hing. Durch eine geringe Verkleinerung der Glimmerplatten und durch Herabsenken von ein paar Glühlampen auf den Boden des Bades gelang es doch vollkommen.

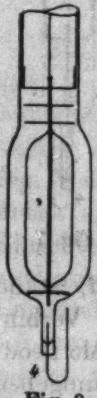


Fig. 8.

Die Dimensionen der Apparate waren die folgenden:

	Apparat I	Apparat II
Länge des Platindrahtes	54,480 cm	
Abstand zwischen den Elektroden	27,466 cm	20,934 cm
Durchmesser des Platindrahtes	0,040784 cm	0,03865 cm
Länge der Elektroden	1,15 cm	
Durchmesser der Elektroden	0,003 cm	
Innerer Durchmesser des Glasrohres	2,3441 cm	2,3402 cm
Stärke der Glaswand	0,146 cm	0,137 cm
Widerstand bei 0° C	0,207344 Ω	
Temperaturkoeffizient (0°—100° C)	0,003905	

	Apparat III
Länge des Platindrahtes	55,004 cm
Abstand zwischen der ersten und zweiten Sonde	12,134 „
Abstand zwischen der zweiten und dritten Sonde	11,634 „
Durchmesser des Platindrahtes	0,040746 cm
Länge der Sonden	1,27 cm
Durchmesser der Sonden	0,003 cm
Widerstand bei 0° C: W_{12}	0,091947 Ω
Widerstand bei 0° C: W_{23}	0,088054 Ω
Temperaturkoeffizient (0° —100° C)	0,003903

Die Längenmessungen wurden mit einem Präzisionskathetometer von der Société Genévoise ausgeführt.

Mit Hilfe dieser drei Apparate und der nötigen Hilfsapparate wurde der größte Teil der Messungen ausgeführt. Der Apparat wurde im Eisbad festgespannt, so daß der Draht senkrecht stand, und dieses wurde mit einem Brei von feingeschabtem Eis und destilliertem Wasser gefüllt, der ständig gerührt wurde, so daß die Außenwand des Glases die Temperatur 0° C hatte. Dies wurde zum Teil dadurch konstatiert, daß die Einstellung des Kompensationsapparates sich durch Rühren nicht weiter änderte, zum Teil in einzelnen Fällen mit Hilfe eines Platinthermometers, das außen auf das Glasrohr angebracht war. Wenn trockenes, geschabtes Eis im Bade verwendet wird, ist es nicht möglich, die Temperatur der Glaswand auf 0° C zu halten; mit der Mischung Eis–Wasser bildet dies jedoch keine Schwierigkeit. Die elektrische Messung wurde in der folgenden Weise eingerichtet: Ein konstanter elektrischer Strom, der von einer isoliert aufgestellten Akkumulatorenbatterie geliefert wurde, wurde durch den Platindraht und einen damit in Reihe verbundenen Normalwiderstand von $^1/_{10}$ Ω von Wolff geleitet. Der Normalwiderstand war in Petroleum eingetaucht. Wenn der Zu-

stand stationär war, wurde der Spannungsunterschied zwischen den Elektroden E und zwischen den Enden des Normalwiderstandes E_1 gemessen. Die Thermokräfte, die im allgemeinen ca. 20 Mikrovolt betrugen, wurden durch gleichzeitige Kommutierung des Stromes in dem Meßapparat und im Kompensationsapparat eliminiert. Dabei ist die von dem Draht abgeleitete Energie Q bestimmt durch

$$Q = 0{,}2388\ EJ \text{ gr cal/sec}, \quad \text{indem } E_1 = \frac{1}{10} J .$$

Durch E/J ist der Widerstand des Drahtes, W, bestimmt.[1]) Wird außerdem W_0 durch Messung mit einem schwachen Strome bestimmt, und ist der Temperaturkoeffizient α bekannt, so erhält man die Temperatur des Drahtes

$$t_p = \frac{W - W_0}{\alpha W_0} .$$

Wegen der großen Genauigkeit der elektrischen Messung und der großen Temperaturkonstanz des Eisbades kann t_p mit großer Genauigkeit bestimmt werden. Für die Umrechnung von t_p zu der Wasserstoffskala, t_c, kann man die Formel von Callendar verwenden, woraus

$$t_p = t_c + \delta \frac{t_c}{100}\left(1 - \frac{t_c}{100}\right),$$

wo δ eine Konstante ist. Diese kann nach den Untersuchungen von Henning[2]) mit Hilfe von α bestimmt werden. In diesem Falle findet man aus der Tabelle Hennings $\delta = 1{,}491$. Ein direkter Vergleich bei 23° C ergab $t_p = 23{,}197°$ und $t_c = 22{,}90°$, während die Formel von Callendar mit $\delta = 1{,}491$ $t_c = 22{,}907°$ ergibt.

Um K bei 0° C zu bestimmen, ist es jedoch nicht nötig, α zu kennen. Betrachten wir nämlich die Bestimmung des stationären Zustandes. Wenn die Elektroden in richtiger Weise angebracht sind, geht der ganze Wärmestrom radial, und wir erhalten dann in der gewöhnlichen Weise als Bedingung des stationären Zustandes:

$$\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dT}{dr} + \frac{1}{K}\cdot\frac{dK}{dt}\left(\frac{dT}{dr}\right)^2 = 0 .$$

1) Während man bei dieser Meßmethode mit dem Kompensationsapparat eine außerordentlich große Genauigkeit bei der einzelnen Messung erreicht, erlaubt die Methode leider nicht, in einfacher Weise den Widerstand des Drahtes konstant zu halten.

2) F. Henning, Ann. d. Phys. 40. p. 635. 1913.

Durch eine einfache Integration und mit Hilfe der gewöhnlichen Grenzbedingungen erhält man, indem $\frac{1}{K}\frac{dK}{dt} = m$

$$Q = \frac{2\pi L(T_1 - T_0)}{\ln \frac{R}{r}} \cdot K_0 \left(1 + \frac{m}{2}(T_1 - T_0)\right),$$

wenn wir Größen zweiter Ordnung in m als verschwindend betrachten. Wir ersehen hieraus, daß die einfachste Methode zur Bestimmung von K_0 die ist, Q bei zwei verschiedenen Temperaturen zu messen, wodurch der Wert von Q entsprechend $T_1 - T_0 = 0$ bestimmt ist. Weiter sieht man, daß es für die Extrapolation nicht nötig ist, die absoluten Werte von $T_1 - T_0$ zu kennen.

Setzt man wie gewöhnlich $K_t = K_0(1 + \beta t)$, so erhält man

$$\frac{K_0}{K} \cdot \beta,$$

wo K der Mittelwert in dem betrachteten Temperaturintervall ist.

Ich habe zunächst kohlensäurefreie atmosphärische Luft untersucht, teils weil die Luft bei relativen Bestimmungen viel benutzt wird, teils weil die Luft bezüglich der Wärmeleitung ziemlich wohldefiniert ist, da die Wärmeleitfähigkeiten von Sauerstoff und Stickstoff nur sehr wenig voneinander abweichen. Die verwendete Luft wurde zunächst über P_2O_5 und Natronkalk geleitet und darauf durch ein paar U-Rohre in flüssige Luft. In den Tabb. III und IV sieht man die mit dem Apparat I ausgeführten Messungen.

Tabelle III.

p in cm	ΔT	$Q/\Delta T = Q_1$	$Q_1 - S_1 = L_1$	$\frac{L_0 - L_n}{L_n} \cdot p$	$L_{\text{korr.}}$
75,57	5,550	0,0024630	0,0024471		0,0024475
50,40	5,551	24611	24452		24459
31,58	5,553	24597	24438		24448
20,60	5,555	24581	24423		24439
13,86	5,558	24565	24407		24431
8,62	5,561	24549	24391		24429
4,428	5,570	24506	24347		24428
1,844	5,590	24412	24253	0,0122	24448
0,574	5,683	24016	23857	0,0134	24415
38,50	5,545	24598	24440		24448

Tabelle IV.

p in cm	ΔT	Q_1	$L_{korr.}$
15,22	36,957	0,0025871	0,0025667
	28,380	25502	25309
	19,277	25127	24947
	12,069	24851	24680
	6,032	24632	24460
	36,929	25864	25659
	5,637	24564	24401

In der Tab. III sieht man in der ersten Kolonne den Druck in Zentimeter auf 0° C und 45° Breite reduziert; dann den Temperaturunterschied ΔT in der Skala des Platinthermometers. In der Kolonne 3 die abgeleitete Wärmemenge, Q_1, in g cal/sec grad. In der Kolonne 4 $L_1 = Q_1 - S_1$, wo S_1 die Strahlung, mit Hilfe der Gesamtstrahlung des Platins berechnet, bedeutet.[1]) Man sieht, daß L etwas mit dem Drucke wächst zwischen 20 und 75 cm, während der Temperatursprung sich erst bei ca. 10 cm stärker bemerkbar zu machen anfängt. In der Kolonne 5 steht der Wert von

$$\frac{L_0 - L_n}{L_n} p_g,$$

indem ich $L_0 = 0{,}0024422$ gesetzt habe. Wenn wir den Wert 0,0184 wählen, können wir alle Werte von L in bezug auf den Temperatursprung korrigieren. Diese stehen in Kolonne 6. Wir sehen, daß noch eine kleine Steigung in der Kurve vorhanden ist, indem $L_{korr.}$ für $p = 75$ gleich 0,0024475 ist, während wir für $p = 0$ $L_{korr.} = 0{,}0024422$ finden. Die Steigung beträgt also 2 Prom. im Druckintervall 0—75 cm. Indem ich diese Steigung als von dem Einfluß der Strömungen herrührend ansehe, können wir den Wert für $p = 0$ als den besten ansehen.

Um den Wert von L für $\Delta T = 0$ bestimmen zu können, sind die Messungen in der Tab. IV gemacht. Wird diese Messungsreihe graphisch dargestellt, so findet man, daß L linear mit ΔT variiert und daß

$$\frac{m}{2} = 0{,}001705.$$

Wenn dieser Wert angewendet wird, findet man für $\Delta T = 0$, $L_{korr.} = 0{,}0024202$. Berechnen wir hieraus mit Hilfe der Kon-

1) S. Weber, Ann. d. Phys. 54. p. 176. 1917.

stanten des Apparates die unkorrigierte Wärmeleitfähigkeit, so erhalten wir $K_0' = 0{,}00005682$.

Die nötigen Korrektionen[1]) sind erstens die Ableitung durch die Sonden, was eine Korrektion von −1,1 Prom. ergibt, und zweitens die Korrektion wegen der Dicke der Glaswand, die 0,71 Prom. beträgt, hieraus ergibt sich

$$K_0 = 0{,}00005680 \text{ g cal/sec grad cm}^2.$$

Wie schon erwähnt wurde, wächst $L_{korr.}$ ein wenig mit dem Drucke, nämlich 2 Prom. in dem Druckintervall 0—76 cm. Dies kann nicht von Meßfehlern herrühren, und man muß daher annehmen, daß es entweder durch die Strömungen oder durch eine Abweichung des Drahtes von der vertikalen Stellung bedingt ist. Wenn die Abweichung in $L_{korr.}$ durch die vertikalen Strömungen verursacht ist, muß sie wahrscheinlich mit ΔT wachsen. Es gelang mir jedoch nicht, wie aus der folgenden Tabelle zu sehen ist, eine solche Zunahme nachzuweisen, wenn ΔT zwischen 2° und 15° variiert wurde.

	$\Delta T = 2{,}254$	$\Delta T = 5{,}552$	$\Delta T = 14{,}520$
$p = 75{,}57$ cm	$L_{korr.} = 0{,}0024357$	0,0024475	0,0024845
$p = 31{,}58$ „	$L_{korr.} = 0{,}0024330$	0,0024448	0,0024811

Man sieht hieraus, daß die Zunahme zwischen 31 und 75 cm bei allen drei Temperaturunterschieden dieselbe ist, nämlich 1 Prom. Bei größeren Temperaturunterschieden findet man wohl auch eine Steigung, aber gleichzeitig auch eine Formänderung der Kurve, wie aus der Tabelle II auf p. 343 zu ersehen ist.

Um festzustellen, ob die Steigung in der Kurve durch die Abweichung des Drahtes von der Vertikalen verursacht war, wurde der Apparat III verwendet. In diesem Falle müssen die Strömungen und der Draht parallel sein. Mißt

1) Eine einfache Rechnung zeigt, daß man den Temperaturunterschied zwischen der Achse und der Oberfläche des Drahtes nicht zu berücksichtigen braucht. Bei dem Apparat I, mit Wasserstoff gefüllt, kann der Unterschied pro Grad, d. h. $\frac{T_a - T_s}{T}$ bis zu 0,3 Prom. betragen. In diesem Falle kann die Korrektion in K höchstens 0,15 Prom. werden.

man außerdem den Spannungsunterschied zwischen den Elektroden 1 und 2 und zwischen 1 und 3, so kann man entscheiden, ob die Luft, welche durch die horizontale Ebene der Sonde 3 (der untersten) passiert, wirklich konstante Temperatur angenommen hat, entsprechend der Lorenzschen Theorie. Wenn dies nicht der Fall wäre, müßte man erwarten, daß der Wärmeverlust pro Zentimeter zwischen 1 und 3 größer als zwischen 1 und 2 gefunden werden würde.

Die Messungen sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

Apparat III.

Sonde 1 und 3			Sonde 1 und 2		
p in cm	ΔT	$L_{korr.}$	p in cm	ΔT	$L_{korr.}$
15,96	7,574	0,0020822	15,96	7,580	0,0010617
30,24	7,563	20839	30,24	7,570	10623
74,65	7,548	20865	74,65	7,557	10632
15,96	7,574	20819	15,96	7,577	10615
„	5,294	20716			
„	3,407	20631			

In diesen Messungsreihen findet man dasselbe wie in den Messungsreihen mit dem Apparat I, nämlich eine schwache Zunahme in $L_{korr.}$ Diese Zunahme ist in beiden Messungsreihen 1 Prom. zwischen 30 und 75 cm, also in vollkommener Übereinstimmung mit der vorigen Messungsreihe. Nach dieser Übereinstimmung ist es kaum wahrscheinlich, daß die Abweichung durch die vertikalen Strömungen verursacht wird. Möglich bleibt es indessen, daß schwache radiale Strömungen die Ursache bilden können.

Wenn wir nun diese Messungsreihen mit dem Apparat III in derselben Weise wie die früheren behandeln, so finden wir aus der ersten Messungsreihe für $\Delta T = 0$ $L_{korr.} = 0{,}0020489$, woraus $K_0' = 569{,}6 \cdot 10^{-7}$. Die nötigen Korrektionen sind hier die Korrektion wegen der Dicke der Glaswand mit 0,6 Prom. und die Korrektion wegen der Ableitung durch die Sonden, die hier $-3{,}2$ Prom. beträgt. Man erhält hieraus

$$K_0 = 0{,}00005681 .$$

Wie schon erwähnt wurde, kann L nach der zweiten Messungsreihe mit dem Apparat I geschrieben werden:

$$L = L' (1 + 0{,}001705\ \Delta T) ,$$

woraus $m = 0{,}00844$, wenn ΔT zu der Wasserstoffskala überführt wird. Hieraus folgt, da

$$\beta = \frac{K_1}{K_0} \cdot m,$$

daß $\beta = 0{,}00865$. Dieser Wert ist größer als alle anderen früher bestimmten Werte von β, indem z. B. Eucken zwischen zwischen 0° und 100° C $\beta = 0{,}00271$ fand. Nehmen wir nun an, daß die Luft zwischen 0° und 100° C der Sutherlandschen Formel folgt, so findet man aus dem Wert von Eucken $\beta = 0{,}00792$ zwischen 0° und 18° C. Diese Abweichung läßt sich kaum durch Versuchsfehler erklären. Es hat sich indessen aus den Versuchen gezeigt, daß die in dieser Weise bestimmten Werte von β größer sind als die in anderer Weise gefundenen. Bei Neon, wo der Unterschied sehr deutlich ist, werde ich auf die Frage zurückkommen.

Zur Bestimmung des Temperatursprunges wurde eine Messungsreihe mit dem Apparat II gemacht. Dies ist aus der folgenden Tabelle zu ersehen:

p in cm	ΔT	$L_{\text{korr.}}$	$\frac{L_0 - L_\infty}{L_\infty} \cdot p$
15,220	8,402	0,0018108	0,0175
1,328	8,201	17872	173
0,619	8,265	17616	169
0,545	8,303	17564	178
0,256	8,546	16931	176
1,232	8,280	17853	180
0,320	8,572	17143	

Der Mittelwert von

$$\frac{L_0 - L_\infty}{L_\infty} \cdot p$$

ist 0,0175 bei $\Delta T = 8{,}4$. Hieraus erhält man, da

$$\frac{\ln \frac{R}{r_0}}{\frac{1}{R} + \frac{1}{r_0}} = 0{,}07801$$

ist, daß $p\gamma = 0{,}00186$ wird. Da

$$p\lambda = \frac{1}{18380} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{8}} \cdot \frac{1}{0{,}3097} \cdot \frac{\eta_0}{\sqrt{\varrho_0}} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1+m},$$

so erhält man

$$\frac{\gamma}{\lambda} = 1{,}81.$$

Noch genauer kann man natürlich diesen Ausdruck bestimmen, wenn man einen Apparat mit einem dünneren Draht verwendet, indem man dann dieselben Abweichungen bei höherem Druck findet. Wird z. B. ein Draht von dem Durchmesser 50 μ verwendet, so wird man dieselben Abweichungen finden bei Drucken, die 8mal so groß sind. In diesem Falle ist es jedoch unmöglich, Elektroden an den Draht anzubringen, weshalb man für die Ableitung durch die Enden nach den früher abgeleiteten Formeln korrigieren muß, oder man muß die schöne Methode R. Goldschmidts[1]) zur Elimination des Einflusses der Enden verwenden, nämlich durch Anwendung eines langen und eines kurzen Drahtes, also dieselbe Methode, die ich auch verwendet habe bei der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit des Glases.

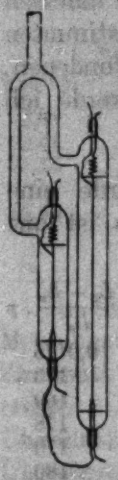


Fig. 9.

Ich habe ein paar Messungen mit einem solchen Doppelapparat gemacht, und da sie zum Teil illustrieren, was für Fehler man begehen kann, wenn man auf die Ableitung durch die Enden keine Rücksicht nimmt, teils einen ausgezeichneten Beweis für die Brauchbarkeit der früher abgeleiteten Formeln liefert, samt einem Wert von γ/λ, werde ich sie näher erwähnen.

Der Apparat, dessen Dimensionen in der folgenden Tabelle angegeben sind, ist in Fig. 9 dargestelt. Die Drähte werden mittels schwacher Federn gespannt gehalten.

	Apparat *a*	Apparat *b*
Durchmesser des Drahtes	0,005246 cm	0,005246 cm
Länge des Drahtes.	11,843 cm	3,138 cm
Durchmesser des Glasrohres	1,449 „	1,449 „
Widerstand bei 0° C in Ω	5,4187	1,4481
Temperaturkoeffizient 0°—100° C .	0,003888	0,003888

Die elektrische Messung wurde ganz analog der früheren ausgeführt, indem die Apparate in Reihe verbunden wurden und damit in Reihe ein Normalwiderstand von 1 Ω.

In einer Messungsreihe, wo die Apparate in Eis standen und mit kohlensäurefreier, trockener Luft gefüllt waren, wurde gefunden:

1) R. Goldschmidt. Physik. Zeitschr. 12. p. 418. 1911.

$p = 46{,}42$ cm

$t_l = 7{,}148$	$t_k = 6{,}361$	$t_\Delta = 7{,}435$
$L_l' = 680{,}0 \cdot 10^{-7}$	$L_k' = 770{,}0 \cdot 10^{-7}$	$L_\Delta' = 653{,}4 \cdot 10^{-7}$
$L_l'' = 654{,}2 \cdot 10^{-7}$	$L_k'' = 655{,}0 \cdot 10^{-7}$	$L_\Delta'' = 653{,}4 \cdot 10^{-7}$

$p = 0{,}427$ cm

$t_l = 8{,}747$	$t_k = 7{,}642$	$t_\Delta = 9{,}150$
$L_l' = 559{,}0 \cdot 10^{-7}$	$L_k' = 642{,}6 \cdot 10^{-7}$	$L_\Delta' = 533{,}5 \cdot 10^{-7}$
$L_l'' = 534{,}6 \cdot 10^{-7}$	$L_k'' = 536{,}2 \cdot 10^{-7}$	$L_\Delta'' = 533{,}5 \cdot 10^{-7}$

In diesen Tabellen findet man in der obersten Zeile die mittlere Temperatur der Drähte, indem l, k und Δ bzw. den langen und den kurzen Draht angeben samt der Differenz. In der zweiten Zeile findet man L', die von den Drähten abgeleitete Wärmemenge in g cal/sec grad pro Längeneinheit. In der dritten Zeile steht L'', welches aus L' bestimmt ist, indem nach den früher abgeleiteten Formeln[1]) für die Ableitung durch die Enden korrigiert wurde. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung so gut, wie man sie wünschen kann; gleichzeitig zeigt sie die Brauchbarkeit der schönen Methode von R. Goldschmidt.

Mit Hilfe der vollständigen Messungsreihe wurde gefunden

$$\gamma/\lambda = 1{,}86 \ ,$$

was mit dem bei Apparat II gefundenen Wert übereinstimmt. Der Mittelwert ist 1,88. Dies stimmt z. B. mit dem Wert von E. Gehrcke überein, während Smoluchowski 1,70 fand.

Nehmen wir jetzt an, daß der Akkommodationskoeffizient für Luft denselben Wert wie für Sauerstoff hat, also $a = 0{,}80$[2]), so erhält man

$$\frac{2-a}{2a} = 0{,}75$$

und folglich

$$\gamma/\lambda = 2{,}44\,\frac{2-a}{2a} \ .$$

Wenn wir in die erste und zweite Formel von Smoluchowski die O. E. Meyersche mittlere Weglänge einführen, so erhalten wir[3])

1) S. Weber, Ann. d. Phys. **54**. p. 171. 1917.

2) M. Knudsen, Ann. d. Phys. **46**. p. 641. 1915.

3) Eine Präzisionsuntersuchung zur Bestimmung des Zusammenhanges zwischen dem Akkommodationskoeffizienten und dem Temperatursprung müßte natürlich Bestimmungen dieser zwei Größen für dieselbe

$$\gamma/\lambda = \frac{2 - 0{,}95\,a}{2\,a} \cdot 1{,}30 \text{ (erste Formel, Hypothese von Clausius)}$$

und

$$\gamma/\lambda = \frac{2 - a}{a} \cdot 2{,}32 \text{ (zweite Formel, Hypothese von Maxwell).}$$

Dies zeigt, daß Übereinstimmung nur vorhanden ist zwischen dem Versuch und der zweiten Formel von Smoluchowski (Maxwell), indem die Abweichung in diesem Falle nicht größer ist, als man es erwarten könnte. Bei allen folgenden Gasen zeigt sich auch Übereinstimmung zwischen dem Experiment und der zweiten Formel von Smoluchowski.

In einer folgenden Abhandlung werde ich die Resultate von einer Reihe Bestimmungen von K_0 bei den reinen Gasen nach dieser Methode mitteilen, welche in einer einfachen Weise den Einfluß der Strömungen auf die Wärmeleitfähigkeit zu eliminieren gestattet.

Zum Schluß benutze ich die Gelegenheit dazu, auch an dieser Stelle Hrn. Direktor Dr. Ing. G. L. F. Philips meinen besten Dank für sein stetes und dauerndes Wohlwollen meiner Arbeit gegenüber auszusprechen. Ebenfalls bitte ich Hrn. cand. phil. H. J. Michielsen meinen besten Dank annehmen zu wollen für die vorzügliche Hilfe, die er mir bei der Ausführung der Arbeit geleistet hat.

Oberfläche umfassen. Die in dieser Untersuchung verwendeten Apparate waren jedoch nicht geeignet für die Bestimmung des Akkommodationskoeffizienten, da besonderes Gewicht auf die Einrichtung der Apparate zur absoluten Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit gelegt wurde.

(Eingegangen 27. November 1917.)

2. *Untersuchungen von Strahlungseigenschaften einzelner Lichtquellen mit Hilfe objektiver Photometrie;*

von Friedrich Conrad.

(Breslauer Dissertation.)

Inhaltsverzeichnis: Einleitung und Methode. I. Anordnung und Ausführung der Versuche. § 1. Herstellung eines „photometrischen Filters" und Bestimmung der Durchlässigkeit desselben. § 2. Bestimmung der photometrischen Ökonomie. § 3. Messung der Lichtstärke. — II. Messungsergebnisse. 1. Messung der photometrischen Ökonomie derjenigen Lichtquellen, die eine strenge Berechnung derselben zulassen. § 4. Prüfung der Methode durch Vergleich von berechneter und beobachteter photometrischer Ökonomie beim schwarzen Körper. § 5. Entwicklung des Begriffes des mechanischen Lichtäquivalents. § 6. Bestimmung der Gesamtstrahlung und der mittleren räumlichen Lichtstärke einer Lichtquelle aus dem mechanischen Lichtäquivalent. a) Gesamtstrahlung des Platins. b) Lichtstärke der Sonne. 2. Messung der photometrischen Ökonomie derjenigen Lichtquellen, bei denen die Berechnung nur auf Grund gewisser Hypothesen über die Strahlungseigenschaften oder überhaupt nicht möglich ist. § 7. Glühlampen mit Kohle- und Wolframfäden; Messung des Umsetzungsfaktors. § 8. Nernstfaden. § 9. Spiritusdrucklampe mit Auerbrenner. § 10. Bogenlampe. a) Quecksilberbogenlampe. b) Kohlebogenlampe. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Einleitung und Methode.

Damit ein Strahler als Lichtquelle benutzt werden kann, müssen von ihm elektromagnetische Wellen bestimmter Länge und genügender Energie im Äther erregt werden, um auf die empfindlichen Organe unseres Auges einen Reiz ausüben zu können, der den Lichteindruck hervorruft.

Die meisten als Lichtquelle benutzten Strahler senden vorwiegend unsichtbare Wellen aus, und nur ein sehr kleiner Bruchteil ihrer Energie fällt in den „sichtbaren" Spektralbezirk zwischen 0,4—0,8 μ. Die Energie aller anderen Wellenlängen ist nicht imstande, unsere lichtempfindlichen Organe, Zapfen oder Stäbchen, zu erregen.

Nach den zahlreichen Arbeiten von J. v. Kries[1]), O. Lummer[2]) und W. Nagel[3]) erfolgt das Sehen im Hellen nur mit Hilfe der Zapfen. Daher sollen die Stäbchen in der vorliegenden Arbeit überhaupt nicht berücksichtigt werden.

Wenn ein Körper als Lichtquelle dienen soll, ist es von Wichtigkeit, den in den sichtbaren Spektralbezirk fallenden Anteil der Gesamtenergie zu kennen, um seine „Ökonomie" beurteilen zu können.

Lummer und Kohn nennen den Quotienten aus sichtbarer und Gesamtenergie die *„energetische Ökonomie"* einer Lichtquelle:

$$\text{Energ. Ökon.} = \frac{\text{sichtb. Energie}}{\text{Gesamtenergie}} = \frac{\int_{\lambda\,\text{viol.}}^{\lambda\,\text{rot}} S_\lambda\, d\lambda}{\int_0^\infty S_\lambda\, d\lambda},$$

wenn $S_\lambda\, d\lambda$ die Strahlungsintensität für den Wellenlängenbezirk zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ bezeichnet. Das Integral im Zähler ist über das ganze sichtbare Spektrum erstreckt. Da die Leuchtkraft eines Strahlers nicht allein von dem ins Sichtbare fallenden Energiebetrag abhängt, sondern auch die Empfindlichkeit des Auges für die einzelnen farbigen Strahlensorten dafür maßgebend ist, *so kann die energetische Ökonomie noch keinen Maßstab geben für die Umsetzung von Energie in Licht.*

Bei der Untersuchung der Empfindlichkeit der Netzhautzapfen für die verschiedenen Wellenlängen fand man ein Maximum im Gelbgrün und von da ein ständiges Abnehmen sowohl nach dem violetten wie nach dem roten Ende des Spektrums zu. Strahlen gleicher Energie, aber verschiedener Wellenlänge lösen also im allgemeinen im Auge eine verschieden starke Lichtempfindung aus.

Die Helligkeitsempfindlichkeitskurve des farbentüchtigen menschlichen Auges ist des öfteren ermittelt worden.[4]) Bei

1) J. v. Kries, Über die Funktion der Netzhautstäbchen. Zeitschr. f. Psych. u. Physiol. d. Sinnesorgane 9. p. 81. 1896.

2) O. Lummer, „Über Grauglut und Rotglut", Ann. d. Phys. 62. p. 14. 1897. Verh. d. D. Physik. Ges. 16. p. 121. 1897; „Experimentelles über das Sehen im Dunklen und Hellen", Verh. d. D. Physik. Ges. 6. p. 62. 1904.

3) Vgl. H. Helmholtz, Physiologische Optik. 3. Aufl. 1911. Bd. 2.

4) S. P. Langley, Amer. Journ. 36. p. 359. 1888. A. König, Beitr. z. Psych. u. Physiol. d. Sinne. Hamburg. 1891.

neueren Untersuchungen[1]) wurde die Flickermethode angewendet. Bender und Ives fanden übereinstimmend das Empfindlichkeitsmaximum bei 550 $\mu\mu$. Beide Kurven zeigen auch sonst (bis auf das blaue Ende) gute Übereinstimmung.

Bezeichnet ε_λ die relative Empfindlichkeit der Netzhautzapfen, so ist die Helligkeit für einen bestimmten Wellenlängenbezirk zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ $\varepsilon_\lambda S_\lambda d\lambda$; die Gesamthelligkeit kann durch das Integral

$$\int_{\lambda\,\text{viol.}}^{\lambda\,\text{rot}} \varepsilon_\lambda S_\lambda \, d\lambda$$

dargestellt werden, wenn man mit Eisler die Annahme macht, daß die spektralen Helligkeiten sich zur Gesamthelligkeit einfach additiv zusammensetzen. Die maximale Empfindlichkeit $\varepsilon_{\lambda=550\,\mu\mu}$ wird dabei willkürlich gleich Eins gesetzt. Die Eislersche[2]) Annahme ist bestätigt worden durch Messungen von Lummer und Kurlbaum[3]) und Lummer und Pringsheim[4]) am blanken Platin und schwarzen Körper, durch neuere Messungen von Lummer und Kohn[5]) an der Glühlampen- und Bogenlampenkohle.

Das Integral $\int_{\lambda\,\text{viol.}}^{\lambda\,\text{rot}} \varepsilon_\lambda S_\lambda \, d\lambda$

stellt also tatsächlich die Flächenhelligkeit einer gleichmäßig strahlenden Fläche in energetischem Maße dar.

Den Quotienten $\dfrac{\int_{\lambda\,\text{viol.}}^{\lambda\,\text{rot}} \varepsilon_\lambda S_\lambda \, d\lambda}{\int_0^\infty S_\lambda \, d\lambda}$

1) E. Thürmel, Ann. d. Phys. **33**. p. 1139. 1910. H. Bender, Ann. d. Phys. **45**. p. 105. 1914. H. E. Ives, Phil. Mag. **24**. p. 853. 1912.

2) H. Eisler, Elektrotechn. Zeitschr. p. 188 u. 190. 1904.

3) O. Lummer u. F. Kurlbaum, Verh. d. D. Physik. Ges. **2**. p. 89—92. 1900.

4) O. Lummer u. E. Pringsheim, Tätigkeitsber. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt 1900.

5) O. Lummer u. H. Kohn, Beziehung zwischen Flächenhelligkeit und Temperatur. Ziele und Grenzen der Leuchttechnik. Jahresber. d. Schles. Ges. f. vaterl. Kultur, Naturw. Sektion. 1915.

definieren Lummer und Kohn[1]) als die „*photometrische Ökonomie*" einer Lichtquelle:

$$\text{Photometrische Ökonomie} = \frac{\text{Flächenhelligkeit}}{\text{Gesamtstrahlung}} = \frac{\int_{\lambda\,\text{viol.}}^{\lambda\,\text{rot}} e_\lambda S_\lambda \, d\lambda}{\int_0^\infty S_\lambda \, d\lambda},$$

A. Meyer[2]) nennt ihn „visuellen Nutzeffekt" der Gesamtstrahlung. Bei Ives[3]) findet man ihn unter dem Namen „*Radiant Luminous Efficiency*".

Die photometrische Ökonomie einer Lichtquelle gibt also an, welcher Bruchteil der Gesamtenergie in Licht umgesetzt wird; sie ist stets kleiner als Eins und kann diesen Wert nur dann erreichen, wenn die gesamte Energie in Form gelbgrüner Strahlung der Wellenlänge 550 μμ ausgesandt wird.

Man kann die photometrische Ökonomie, die im folgenden immer mit P bezeichnet werden wird, rechnerisch immer dann ermitteln, wenn die Energieverteilung einer Lichtquelle im Normalspektrum gegeben ist. Lummer und Kohn[4]) berechnen die photometrische Ökonomie in Abhängigkeit von der Temperatur für den schwarzen Körper und das blanke Platin. Die Berechnungen für das Platin gelten nach den Grundlagen der Aschkinassschen Theorie[5]) auch für alle blanken Metalle. Die Energiewerte sind der Planckschen bzw. Aschkinassschen Spektralgleichung entnommen, die Empfindlichkeitswerte der Benderschen Helligkeitsempfindlfchkeitskurve. A. Meyer[6]) führte ebenfalls Berechnungen aus über die photometrische Ökonomie des schwarzen Körpers unter Zugrundelegung der Ivesschen Kurve.

Zur Messung der photometrischen Ökonomie ist die experimentelle Ermittlung der im Zähler und Nenner von P stehenden Größen erforderlich. Der Nenner stellt die Gesamtstrahlung dar, die direkt mittels Thermosäule gemessen werden kann. Zur Bestimmung des Integrals im Zähler ist es erforderlich, die unsichtbaren Strahlen vollkommen abzublenden,

1) O. Lummer u. H. Kohn, l. c.
2) Verh. d. D. Physik. Ges. Okt. 1915.
3) Lighting Journal, Oct. 1913.
4) l. c.
5) E. Aschkinass, Ann. d. Phys. 17. p. 960. 1905.
6) l. c.

außerdem die sichtbaren Strahlensorten in bestimmtem Verhältnis zu schwächen, und zwar für jede Wellenlänge genau so, wie es die relative Zapfenempfindlichkeit vorschreibt, also im Verhältnis $\varepsilon_\lambda : 1$.

Man könnte, um dies zu erreichen, von der Lichtquelle ein reelles Spektrum in einer bestimmten Ebene entwerfen, in dieser Ebene eine Blende von der Gestalt der Helligkeitsempfindlichkeitskurve anbringen[1]) und die durchgehenden Lichtstrahlen wieder auf der Thermosäule vereinigen; oder man wendet ein dem Auge nachgebildetes Filter an, das sämtliche ultraroten und ultravioletten Strahlen absorbiert und die einzelnen farbigen Strahlensorten proportional der Zapfenempfindlichkeit für die betreffenden Wellenlängen hindurchläßt.

Als erster hat E. Karrer[2]) die Filtermethode zur Messung der photometrischen Ökonomie verschiedener Lichtquellen benutzt. Sein Filter besteht aus einem dreiteiligen, rechteckigen Quarzgefäß, das folgende Lösungen enthält:

$$\left.\begin{array}{l} 41{,}085\ \text{g}\ CuCl_2 + 2H_2O \\ 0{,}83462\ \text{g}\ K_2Cr_2O_7 \\ 5{,}8712\ \text{g}\ FeCl_3 + 6H_2O \end{array}\right\} \text{in je einem Liter Wasser.}$$

Die Durchlässigkeitskurve des Filters ist der Ivesschen Helligkeitsempfindlichkeitskurve angepaßt und zeigt mit ihr eine gute Übereinstimmung.

Ives[3]) benutzte später beide Methoden zur Konstruktion eines energetischen Photometers, d. h. zur objektiven Photometrie.

Auf die Arbeit von W. E. Pauli und R. Pauli[4]), die die Anwendung eines solchen Absorptionsfilters noch nicht kannten und daher die Möglichkeit der objektiven Photometrie in Abrede stellten, soll nicht eingegangen werden.

Die vorliegende Arbeit setzt sich zunächst zum Ziel, die rechnerisch gefundenen Werte für die photometrische Ökonomie des schwarzen Körpers und des blanken Platins

1) Strache, Proc. Amer. Gas. Inst. 2. p. 401. 1911.

2) E. Karrer, Physical Review 40. p. 189—211. 1915.

3) H. E. Ives, The establishment of photometry on a physical basis, Journ. of the Franklininstitute. H. E. Ives u. E. F. Kingsbury, Physical Review 41. p. 319. H. E. Ives, Physical Review 41. p. 334.

4) W. E. Pauli u. R. Pauli, Ann. d. Phys. 41. p. 812. 1913.

zu prüfen und ferner bei den Lichtquellen, die eine Berechnung nicht gestatten, weil ihre Strahlungseigenschaften nicht bekannt sind, die photometrische Ökonomie zu messen und ihre Abhängigkeit von der Belastung der Lichtquellen zu untersuchen.

Es wurde die Methode des Absorptionsfilters angewandt. Da Lummer und Kohn ihren Berechnungen, mit denen der Vergleich vorgenommen werden soll, die Bendersche Helligkeitsempfindlichkeitskurve zugrundelegten, war es wünschenswert, eine möglichst gute Übereinstimmung der Filterkurve mit der Benderschen zu erzielen.

Karrer ermittelt die Durchlässigkeit energetisch; in der vorliegenden Arbeit wird sie dagegen mit Hilfe eines Spektralphotometers bestimmt.

I. Anordnung und Ausführung der Versuche.

§ 1. Herstellung des photometrischen Filters und Bestimmung der Durchlässigkeit desselben.

Da die Karrersche Filterkurve mit der Helligkeitsempfindlichkeitskurve von Ives eine gute Übereinstimmung zeigte, die Bendersche Kurve von dieser aber nur wenig abweicht, so wählte ich mein Filtergefäß in denselben Dimensionen und benutzte eine ähnliche Zusammensetzung der Lösungen. Das parallelepipedische Glasgefäß enthält drei Abteile, die mit Lösungen von Kupferchlorid, Jod-Jodkalium und Kaliumbichromat gefüllt wurden. Karrer benutzte statt Jod-Jodkalium eine Lösung von Eisenchlorid, die jeden Tag erneuert werden mußte. Er erwähnt übrigens auch, daß man diese durch Jod-Jodkalium ersetzen könne, scheint aber nur mit Eisenchlorid gearbeitet zu haben. Die Jod-Jodkaliumlösung besitzt den großen Vorteil, durch Monate hindurch eine konstante Durchlässigkeit beizubehalten. Die von mir benutzten Lösungen hatten folgende Zusammensetzung:

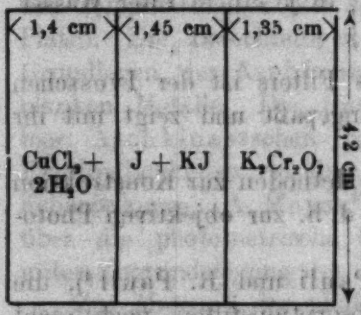


Fig. 1.

42,5 g $CuCl_2 + 2H_2O$
0,7745 g $K_2Cr_2O_7$ } in je einem Liter Wasser.
0,0562 g J + 0,4356 g KJ

Zur Messung der relativen Durchlässigkeit des Filters diente das König-Martenssche Spektralphotometer.[1])

Sie wurde in Intervallen von 10—20 $\mu\mu$ im ganzen sichtbaren Spektrum bestimmt. Zur Messung im violetten Spektralbezirk diente eine Quecksilberdampflampe als Lichtquelle. Eine einmalige Filterfüllung konnte mehrere Tage hindurch in Gebrauch genommen werden, ohne daß sich eine Konzentrationsänderung durch Verdunstung bemerkbar machte. Die Jod-Jodkaliumlösung, die anfangs rötlichgelb aussah, und nach einigen Tagen eine konstante hellere Farbe annahm, wurde erst eine Woche nach Zubereitung in Gebrauch genommen. Alle Lösungen wurden im Dunkeln, in festverschlossenen Glasgefäßen aufbewahrt. Die Filterdurchlässigkeit war unabhängig von der Temperatur und erwies sich auch zeitlich als sehr konstant. Die Messungen wurden innerhalb dreier Monate öfters wiederholt und Abweichungen von höchstens $\pm$ 2 Proz. festgestellt. Fig. 2 zeigt die Bendersche und Ivessche Helligkeitsempfindlichkeitskurve und die Durchlässigkeitskurve des Filters in relativem Maße; dabei sind die Maxima der drei Kurven willkürlich gleich groß gewählt. In Tab. I sind die gemessenen Helligkeitsempfindlichkeits- bzw. Durchlässigkeitswerte mitgeteilt. Das Maximum der Filterkurve liegt bei 546,7 $\mu\mu$ gegenüber der Ivesschen und Benderschen Kurve bei 550 $\mu\mu$. Im Intervall von 500 bis 600 $\mu\mu$ ist die Übereinstimmung der Filterkurve mit der Benderschen sehr gut. Eine größere Durchlässigkeit im roten Ende des Spektrums wird in gewisser Weise ausgeglichen durch kleinere Durchlässigkeitswerte im Blau und Violett.

Da die meisten der später untersuchten Temperaturstrahler das Maximum ihrer Energie im Ultrarot aussenden, war es wichtig, die Durchlässigkeit des Filters auch im äußersten roten Ende des Spektrums zu prüfen.

Die optische Methode erwies sich für diese Untersuchungen als nicht brauchbar, daher wurde die Durchlässigkeit energetisch bestimmt und zu diesem Zwecke ein Mikroradiometer benutzt. Auch hier diente als Strahlungsquelle ein Nernstfaden, als Spektralapparat ein Spiegelspektrometer mit Sylvinprisma.[2])

1) A. König, Ann. d. Phys. 53. p. 785. 1894. F. F. Martens, Verh. d. D. Physik. Ges. 1. p. 280. 1899. F. F. Martens u. F. Grünbaum, Ann. d. Phys. 12. p. 984. 1903.

2) Ich möchte nicht versäumen, Fräulein Dr. Schubert, die mir bei diesen Messungen behilflich war, meinen besten Dank auszusprechen.

Um einen Anschluß an die optisch gemessenen Durchlässigkeitswerte zu gewinnen, bestimmte ich diese für einige Wellenlängen nach beiden Methoden.

Für das rote Ende des Spektrums sind Helligkeitsempfindlichkeitsmessungen von P. Hyde und W. E. Forsythe[1])

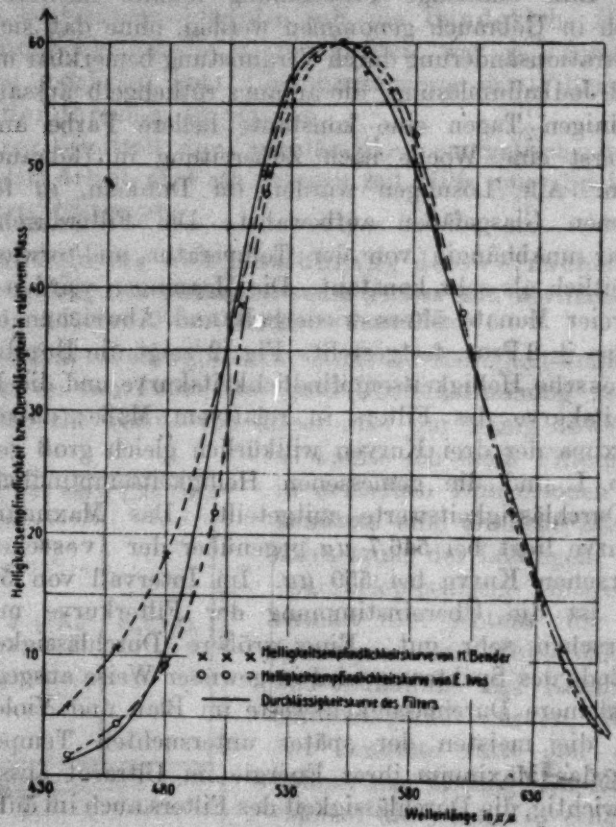


Fig. 2.

vorgenommen worden. Bender und Ives konnten ihre Helligkeitsempfindlichkeitsmessungen nach der Flickermethode nur bis zur Wellenlänge 680 $\mu\mu$ ausdehnen. In Tab. II sind die Helligkeitswerte von Hyde und Forsythe und die energetisch gemessenen Durchlässigkeitswerte des Filters wiedergegeben. Sämtliche Werte sind auf den von Bender bei

1) P. Hyde u. W. E. Forsythe, Astrophys. Journ. 42. p. 285. 1915.

Tabelle I.

Wellenlänge in $\mu\mu$	Helligkeitsempfindlichkeit nach Ives	Helligkeitsempfindlichkeit nach Bender	Durchlässigkeit des Filters
435,8	—	—	1,13
440	1,74	5,82	1,3
460	4,38	10,68	3,55
480	9,25	18,3	10,7
500	21,75	31,9	29,9
510	35,7	38,6	41,7
520	47,6	49,3	51,4
530	54,6	56,9	57,3
540	58,6	59,35	59,7
546,7	—	—	60,0
550	60,0	60,0	59,85
560	59,4	57,5	57,9
570	56,9	56,1	54,5
580	52,5	50,4	49,6
600	38,1	37,8	36,6
620	23,0	22,13	23,8
640	10,5	11,04	12,15
660	4,08	4,02	4,6

Tabelle II.

Wellenlänge in $\mu\mu$	Helligkeitsempfindlichkeit nach Hyde u. Forsythe	Durchlässigkeit des Filters
680	1,3	1,51
690	0,65	0,75
700	0,32	0,26
740	0,019	0,01
760	0,00497	0,0082

der Wellenlänge 680 $\mu\mu$ gemessenen Durchlässigkeitswert von 1,8 bezogen. Die Abweichung zwischen beobachteten Helligkeits- und Durchlässigkeitswerten ist bei den Wellenlängen 740 $\mu\mu$ und 760 $\mu\mu$ sehr erheblich, kommt aber trotz der Größe der Strahlung wenig in Betracht, da die Durchlässigkeit bei diesen Wellenlängen an und für sich sehr gering ist.

Die ultraroten Strahlen aller Wellenlängen wurden vollständig absorbiert. Bei 1010 $\mu\mu$ und 1220 $\mu\mu$ war die Energie der durchgehenden Strahlen ca. 0,00003, wenn sie im Maximum der Filterkurve bei 546,7 $\mu\mu$ gleich Eins gesetzt wird. Die Durchlässigkeit im Ultraviolett wurde nicht untersucht,

da schon die 4 mm starke Glasschicht für eine völlige Absorption der ultravioletten Strahlen bürgt.

Um die *Absolutwerte* für die Filterdurchlässigkeit zu bestimmen, ist es erforderlich, diese für eine beliebige Wellenlänge, z. B. für das Kurvenmaximum bei 546,7 $\mu\mu$ zu messen. Dabei machte sich die geringe Entfernung der beiden Objektspalte des Spektralphotometers voneinander störend bemerkbar, da der Strahlengang in der Nähe des Filterrandes eine gewisse Verzerrung erlitt, und daher nicht immer derselbe Lichtkegel auf dem Spektrometerspalt vereinigt wurde. Daher bestimmte ich die absolute Durchlässigkeit im Maximum mit Hilfe des Lummer-Brodhunschen Spektralphotometers[1]), bei dem das Filter symmetrisch zum Spalt justiert werden konnte, so daß die Lichtstrahlen den mittleren ebenen Teil des Filtergefäßes durchdringen konnten, und eine Verzerrung nicht mehr eintrat. Als Lichtquellen dienten zwei mit konstantem Strom brennende Nernstfäden. Die maximale Durchlässigkeit der beiden bei den späteren Messungen benutzten Filter ergab folgende Werte:

$$d_1 = 0{,}747$$
$$d_2 = 0{,}70\ .$$

Die Genauigkeit betrug $\pm$ 2 Proz. Die Durchlässigkeit bei dem einen Filter wurde übrigens noch auf andere Weise bestimmt, und gute Übereinstimmung mit obigem Werte gefunden.

§ 2. Bestimmung der photometrischen Ökonomie.

Mit Hilfe dieses Absorptionsfilters wurde die photometrische Ökonomie der einzelnen Lichtquellen ermittelt. Die Strahlung wurde mit Hilfe einer Rubensschen Thermosäule gemessen.

Thermosäule T und Filter F (Fig. 3) befinden sich in einem hohlwandigen, allseitig geschlossenen Blechgefäß, das von konstant temperiertem Kühlwasser durchflossen wird. Das Diaphragma D und die Klappe K sind mit an die Kühlvorrichtung angeschlossen. Das Filter konnte durch eine geeignete Vorrichtung in den Strahlengang eingeschaltet und wieder

1) Die relativen Messungen wurden deshalb nicht mit dem Lummer-Brodhunschen, sondern mit dem König-Martensschen Spektralphotometer ausgeführt, da bei diesem das genaue Konstanthalten zweier Lichtquellen wegfällt.

entfernt werden. Die Blenden B_1 B_2 B_3 dienen dazu, einen beliebigen Teil der Lichtquelle untersuchen zu können. Der Thermostrom wurde mit Hilfe eines empfindlichen Panzergalvanometers nach Dubois-Rubens gemessen, dessen Entfernung von der Skala 8 m betrug.

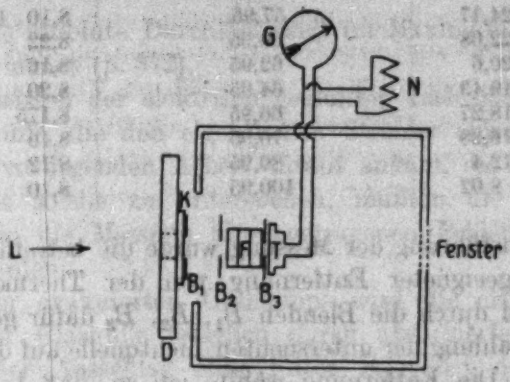


Fig. 3.

Da zum Teil sehr große Ausschläge beobachtet werden mußten, war es erforderlich, die Proportionalität der Ausschläge mit der auf die Thermosäule fallenden Energie genau zu untersuchen. Zunächst wurden Ströme bekannter Intensität in das Galvanometer geschickt und die Größe der Ausschläge in Abhängigkeit von der Stromstärke ermittelt. Mit Hilfe dieser Beziehung wurden alle gemessenen Ausschläge reduziert.

In zweiter Linie wurde zur Untersuchung der Thermosäule eine Prüfung des Entfernungsgesetzes vorgenommen. Dabei diente eine mit konstantem Strome brennende Glühlampe mit U-förmig gebogenem Glühfaden als Strahlungsquelle. Bedeutet a den reduzierten Ausschlag, r den Abstand von Glühfaden und Thermosäule, so muß $a r^2$ konstant sein. In Tab. III sind die gemessenen Werte von a, r und $a r^2$ wiedergegeben.

Das Galvanometer hatte einen inneren Widerstand von 2,5 Ω und eine Schwingungsdauer von 9—10 Sekunden. Die Empfindlichkeit wurde nach Bedarf zwischen den Werten 10^{-9} Amp. und 10^{-10} Amp. pro Millimeter Skalenteil variiert. Die Messung der Ausschläge geschah ballistisch; der Nullpunkt blieb während der Messung sehr konstant.

Tabelle III.

Reduzierter Ausschlag a	Entfernung zwischen Glühfaden und Thermosäule r	$a r^2$
24,17	57,95	$8{,}10 \cdot 10^4$
22,08	60,95	8,22
20,6	62,95	8,16
19,43	64,95	8,20
18,27	66,95	8,175
16,28	70,95	8,19
12,4	80,95	8,12
8,02	100,95	8,10

Zur Ausführung der Messung wurde die betreffende Lichtquelle in geeigneter Entfernung von der Thermosäule aufgestellt und durch die Blenden B_1, B_2, B_3 dafür gesorgt, daß nur die Strahlung der untersuchten Lichtquelle auf die Thermosäule fiel. Die Entfernung wählte ich so, daß bei der Messung *mit* Filter ein genügend großer Ausschlag erzielt wurde.

Die photometrische Ökonomie der meisten Lichtquellen ist sehr klein; daher mußte der Ausschlag *ohne* Filter meßbar geschwächt werden, um ihn innerhalb der Skalengrenzen zu halten. Zu diesem Zwecke diente der Nebenschluß N, der in den Stromkreis eingeschaltet werden konnte, so daß nur ein bekannter Bruchteil des Stromes das Galvanometer durchfloß (Fig. 3).

Der Grad der Schwächung wurde auf folgende Weise bestimmt: Bei geeigneter Entfernung von Glühlampe und Thermosäule wurde der Galvanometerausschlag ohne Nebenschluß (A_1) gemessen, bei einer entsprechend gewählten größeren Belastung der Ausschlag mit Nebenschluß (A_{2N}). Bei beliebiger Entfernung bestimmte ich das Verhältnis der den vorher gewählten Belastungen entsprechenden Ausschläge A_1/A_2. Die Schwächung erhält man aus der Beziehung:

$$s = \frac{A_{2N}}{A_1} \cdot \frac{A_1}{A_2}.$$

An Stelle zweier verschiedener Belastungen wählte ich zur Kontrolle auch zwei verschieden große Blendenöffnungen. Die Berechnung erfolgt in derselben Weise. Beide Methoden ergaben sehr gut übereinstimmende Resultate. Die Abweichungen betrugen höchstens $\pm$ 1 Proz.

Bezeichnet man die Ausschläge mit und ohne Filter mit A_F bzw. A_{0F}, so ergibt sich die photometrische Ökonomie aus der Gleichung:

$$P = \frac{A_F \cdot s}{A_{0F} \cdot d},$$

wobei d die absolute Durchlässigkeit im Maximum der Filterkurve bezeichnet (p. 372).

Die meisten der elektrisch geglühten Lichtquellen tragen eine Glashülle, die den eigentlichen Strahler einschließt. Da es in der vorliegenden Arbeit darauf ankam, die Leuchtsubstanzen als solche zu untersuchen, mußten die durch die Glashülle in die Messung hineingetragenen Fehlerquellen eliminiert werden.

Bei der evakuierten Glühlampe wird die erhöhte Temperatur der Glashülle lediglich durch absorbierte Strahlung bedingt; der Ausschlag ohne Filter A_{0F}, der der Gesamtstrahlung entspricht, ist dabei nicht zu reduzieren, denn im stationären Zustande wird die Hülle in der Zeiteinheit genau soviel absorbieren, wie sie durch Strahlung anderseits wieder abgibt. Dagegen muß der Ausschlag mit Filter A_F, der der sichtbaren Strahlung entspricht, korrigiert werden. Die Glashülle absorbiert ein gewisses Quantum sichtbarer Energie, das in unsichtbare Strahlung umgewandelt und daher bei dem Ausschlag A_F nicht mitgemessen wird. Der Bruchteil der absorbierten sichtbaren Energie kann in folgender Weise bestimmt werden: Es wird die Strahlung einer Glühlampe bei vorgesetztem Filter gemessen; die Glashülle einer zerschlagenen, gleichgroßen Lampe wird dann über die Glühbirne gestülpt und der neue Ausschlag bestimmt. Aus dem Verhältnis beider Ausschläge läßt sich der Bruchteil der von der Glashülle absorbierten Energie berechnen.

Besteht der Glühkörper aus einer Substanz, die die Hülle im wesentlichen durch *Leitung* erhitzt, so muß auch der Ausschlag A_{0F} reduziert werden. Da für die Messung der photometrischen Ökonomie nur die *Strahlung* der Substanz in Frage kommt, so muß die durch *Leitung* an die Hülle abgegebene Wärmemenge, die von dieser als Strahlung wieder in die Erscheinung tritt, eliminiert werden. Die Strahlung der Hülle muß also von der Gesamtstrahlung abgezogen werden.

Ein solcher Fall tritt z. B. ein bei der Quecksilberdampflampe. Der Quecksilberdampf erhitzt die Quarzhülle bei hohen Belastungen bis zur Rotglut. Die durch *Absorption* der Hülle entstehende Wärme dagegen wird gering und gegenüber der durch Leitung abgegebenen Wärmemenge zu vernachlässigen sein. Für den Ausschlag A_r muß wieder die Absorption des Quarzglases berücksichtigt werden.

Der Abstand zwischen Filter und Lichtquelle mußte genügend groß gewählt werden, um eine möglichst senkrechte Inzidenz der Strahlen auf das Filter zu erzielen. Bei zu geringer Entfernung machte sich eine Verzerrung der Strahlen durch Brechung geltend, so daß bei der Messung mit und ohne Filter nicht immer derselbe Strahlenkegel auf der Thermosäule vereinigt wird.

Die Messung der photometrischen Ökonomie muß, streng genommen, ohne zwischengeschaltetes optisches System erfolgen, da infolge Brechung und Absorption die eine oder andere Strahlensorte bevorzugt werden könnte. Anderseits ist dann die Messung der Ökonomie von Lichtquellen, die sehr wenig Licht aussenden, unmöglich, da der Ausschlag A_r zu klein wird. Um größere Energie auf der Thermosäule zu vereinigen, muß man also in solchen Fällen unter Benutzung gewisser Reduktionen trotzdem eine Abbildung der Lichtquelle auf der Thermosäule vornehmen. Auf die genauere Ausführung wird später eingegangen werden.

Zur näheren Charakterisierung des Glühzustandes der Lichtquellen wurde bei den elektrisch geheizten Glühkörpern immer die zugeführte Energie in Watts gemessen.

§ 3. Messung der Lichtstärke.

Bei allen Lichtquellen wurde die Lichtstärke in geeigneter Ausstrahlungsrichtung ermittelt. Zu dieser Messung diente das Lummer-Brodhunsche Kontrastphotometer mit einer Photometerbank von 2,5 m Länge.

Als Vergleichslichtquelle benutzte ich eine von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichte Kohlefadenlampe mit U-förmigem Glühfaden. Alle später benutzten Vergleichslichtquellen sind auf diese Normallampe bezogen.

Die Messung bei den stark selektiv strahlenden Lichtquellen war schwierig infolge der verschiedenen Färbung der

Photometerfelder. Nach einiger Übung erzielte ich jedoch eine genügende Meßgenauigkeit.

II. Messungsergebnisse.

1. Messung der photometrischen Ökonomie derjenigen Lichtquellen, die eine strenge Berechnung derselben zulassen.

§ 4. Prüfung der Methode durch Vergleich von berechneter und beobachteter photometrischer Ökonomie beim schwarzen Körper.

Beim schwarzen Körper hat man die Möglichkeit, einen Vergleich der beobachteten und (unter Zugrundelegung einer bestimmten Empfindlichkeitskurve) berechneten Werte der photometrischen Ökonomie vorzunehmen. Eine Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Werte mußte also die Brauchbarkeit der angewandten Meßmethode erweisen. Die Berechnung erfolgt, wie in der Einleitung ausgeführt wurde, unter Zugrundelegung der Planckschen Spektralgleichung

$$S_{\lambda T} = \frac{c_1 \lambda^{-5}}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1}$$

für die Energieverteilung im Normalspektrum, des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes für die Gesamtstrahlung

$$\int_0^\infty S_\lambda d\lambda = \sigma T^4,$$

und der Benderschen Helligkeitsempfindlichkeitskurve.

Lummer und Kohn haben ihren Berechnungen der photometrischen Ökonomie des schwarzen Körpers folgende Konstanten zugrundegelegt:

$$c_1 = 3{,}68 \,.\, 10^{-5} \text{ erg} \,.\, \text{cm}^2 \,.\, \text{sec}^{-1}$$
$$c_2 = 1{,}45 \text{ cm} \,.\, \text{grad}$$
$$\sigma = 5{,}4 \,.\, 10^{-5} \text{ erg} \,.\, \text{cm}^{-2} \,.\, \text{sec}^{-1} \,.\, \text{grad}^{-4}.$$

In Intervallen von 500 oder 1000° wurde so die photometrische Ökonomie rechnerisch ermittelt.

Zum Vergleich mit gemessenen Werten müßte der schwarze Körper auf die betreffenden Temperaturen gebracht werden.

Die Interpolationsmethode[1]) für die Helligkeit nach E. Rasch[2]) liefert indessen ein Verfahren, die photometrische Ökonomie eines Strahlers für jede beliebige Temperatur zu ermitteln, wenn sie für irgendeine Temperatur bekannt ist. Die von Rasch aufgestellte Gleichung

$$H_2 = H_1 e^{\varkappa\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)},$$

in der H_2 und H_1 die den Temperaturen T_2 und T_1 entsprechenden Flächenhelligkeiten bedeuten, und die durch Differentiation des Lummerschen Potenzgesetzes

$$\frac{H_1}{H_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)$$

erhalten wird, gestattet eine Berechnung von H_2, wenn H_1 für die Temperatur T_1 gegeben ist; dabei wird die Voraussetzung gemacht, daß $\varkappa = xT$ bekannt und eine konstante Größe ist.

Wie neuere Berechnungen ergeben haben, zeigt $\varkappa$ eine gewisse Abhängigkeit von der Temperatur in großen Temperaturintervallen. Indessen haben die Lummer-Pringsheimschen und Lummer-Kurlbaumschen Messungen[3]) gezeigt, daß man innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls mit genügender Genauigkeit den konstanten Wert von $\varkappa = 25000$ einsetzen kann. Auf diese Weise wird die zur Temperatur T_2 gehörige Helligkeit H_2 gefunden; ferner ergibt sich aus dem Stefan-Boltzmannschen Gesetze die zugehörige Gesamtstrahlung. Mit Hilfe dieser Methode läßt sich jedem beobachteten Werte von P_T, der zur Temperatur T gehörigen photometrischen Ökonomie, der berechnete Wert zuordnen.

Die Messungen gestalteten sich insofern schwierig, als die Lichtentwicklung des schwarzen Körpers bei Temperaturen bis ca. 1700° abs., die aus technischen Gründen nicht überschritten werden konnten, sehr gering ist. Der Ausschlag A_F ist daher klein, die Gesamtstrahlung dagegen sehr groß, so daß

---

1) Es ist nicht angängig, die zu einer bestimmten Temperatur gehörige photometrische Ökonomie aus der Kurve zu entnehmen, da dieses Verfahren zu ungenaue Werte ergibt.

2) E. Rasch, Ann. d. Phys. 14. p. 193—203. 1904.

3) O. Lummer u. E. Pringsheim, Tätigkeitsber. d. Physik.-Techn. Reichsanstalt. 1900. O. Lummer u. F. Kurlbaum, Verh. d. D. Physik. Ges. 2. p. 89—92. 1900.

der Ausschlag A_{0F} stark geschwächt werden muß. Der Ausschlag A_{0F} wurde, wie oben ausgeführt, durch Nebenschluß, außerdem aber durch Einfügung einer kleineren Blende geschwächt. Der schwarze Körper nach Lummer-Kurlbaum wurde mit Stadtstrom (220 Volt) geheizt und so justiert, daß die auswechselbare Blende B_1 vollkommen mit schwarzer Strahlung erfüllt war. Die Blenden B_2 und B_3 (Fig. 3) kamen für diese Messung in Fortfall. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Thermoelements aus Platin und Platin-Rhodium gemessen; die elektromotorische Kraft des Thermoelements ermittelte ich mit einem Rapsschen Kompensationsapparat. Die Temperatur des Kühlwassers und die Zimmertemperatur blieben während des Versuches konstant.

Da den Berechnungen von Lummer und Kohn der Wert von $c_2 = 1{,}45$ cm.grad zugrunde liegt, so wurden die aus der Eichtabelle des Thermoelements[1]) entnommenen Temperaturen auf die dem Werte $c_2 = 1{,}45$ entsprechende Temperaturskala umgerechnet.

Sind r_1 und r_2 die Radien der für die Messung mit und ohne Filter benutzten Blenden, so ist die photometrische Ökonomie

$$P = \frac{A_F \cdot s \cdot r_2^2}{A_{0F} \cdot d \cdot r_1^2}.$$

Die genaueste Messung wurde bei einer Temperatur von 1395° abs. ausgeführt. Den zugehörigen berechneten Wert ermittelte ich von dem Punkte $P_{(1500)}$ ausgehend. Es ergab sich folgendes Resultat als Mittelwert der Beobachtungen:

$$P_{(1395)}^{\text{beob.}} = 0{,}00004492.$$

Der zugehörige berechnete Wert war

$$P_{(1395)}^{\text{ber.}} = 0{,}00004404.$$

Die maximalen Abweichungen der einzelnen Messungen voneinander betragen ± 5 Proz. infolge des sehr kleinen Ausschlages A_F; hinzuzurechnen sind noch die Fehlerquellen, die aus der absoluten Bestimmung der Filterdurchlässigkeit, der Ausmessung der Blenden usw. hervorgehen, durch die eine weitere maximale Abweichung von ± 2,5 Proz. hervorgerufen werden könnte. Die Übereinstimmung zwischen berechneten

1) Die Eichtabelle ist auf den Wert von $c_2 = 1{,}46$ cm.grad bezogen.

und beobachteten Werten der photometrischen Ökonomie ist innerhalb der Fehlergrenze also vollkommen.

Diese Resultate erweisen die Meßmethode als brauchbar und geeignet zur Untersuchung jeder beliebigen Lichtquelle, deren photometrische Ökonomie rechnerisch nicht gefunden werden kann.

§ 5. Entwicklung des Begriffes des mechanischen Lichtäquivalents.

Die photometrische Ökonomie kann ihrer Definition nach noch in anderer Weise gewonnen werden. Wenn man die mittlere räumliche Lichtstärke einer Lichtquelle in *Hefnerkerzen* auswertet und ihre räumliche Gesamtstrahlung kennt, so ist nach Definition

$$(A) \qquad P = \frac{\text{Flächenhelligkeit}}{\text{Gesamtstrahlung}} = \frac{H_0}{S} \cdot \frac{1}{L},$$

wenn H_0 die mittlere räumliche Lichtstärke, S die räumliche Gesamtstrahlung in energetischem Maß und L eine Konstante bedeutet. H_0 ist nichts anderes als der *optisch*, d. h. in *Hefnerkerzen* gemessene, räumliche Mittelwert des im Zähler von P stehenden Integrals

$$\int_{\lambda\,\text{viol.}}^{\lambda\,\text{rot}} \varepsilon_\lambda S_\lambda \, d\lambda,$$

bezogen auf den räumlichen Winkel 1. Der einzige Unterschied gegen die andere Methode besteht also darin, daß H_0 optisch bestimmt, das Integral

$$\int_{\lambda\,\text{viol.}}^{\lambda\,\text{rot}} \varepsilon_\lambda S_\lambda \, d\lambda$$

dagegen energetisch ermittelt wird. Um H_0/S und P dem Werte und der Dimension nach in Einklang zu bringen, wird der Umrechnungsfaktor $1/L$ eingeführt.

Der Faktor

$$L = \frac{H_0}{P \cdot S}$$

hat eine bestimmte physikalische Bedeutung. Der Nenner bezeichnet dasjenige Quantum der Energie, das in Lichtempfindung umgesetzt wird; der Faktor L gibt daher an,

wieviel mittlere räumliche Hefnerkerzen von einem „in Licht umgesetzten" Watt erzeugt werden. Falls die optische Methode der Bestimmung der photometrischen Ökonomie einen Sinn hat, muß für alle Lichtquellen L eine Konstante sein.

Man hat in neuerer Zeit L als das *„mechanische Lichtäquivalent"* bezeichnet. Es ist keine Konstante in dem Sinne wie etwa das mechanische Wärmeäquivalent, obwohl es formell in derselben Weise eingeführt wird; bei letzterem entspricht jeder mechanisch geleisteten Energieeinheit ein und dasselbe Wärmequantum; dagegen kann man mit 1 Watt, das räumlich ausgestrahlt wird, entsprechend der Energieverteilung jede beliebige Kerzenstärke bis zum maximalen Werte von L HK_0 erzeugen. Rechnet man dagegen jedes räumlich ausgestrahlte Energiequantum durch Multiplikation mit dem zugehörigen P in ein solches um, das „in Licht umgesetzt" wird, dann entspricht jedem so reduzierten räumlich ausgestrahlten Watt eine mittlere räumliche Lichtstärke vom Werte L. Der Faktor P wird 1, wenn die gesamte Energie in Form gelbgrüner Strahlung der Wellenlänge 550 $\mu\mu$ ausgestrahlt wird; in diesem Falle sind ausgestrahlte und „in Licht umgesetzte" Watts identisch.

Die anthropomorphe Eigentümlichkeit des mechanischen Lichtäquivalents tritt noch in anderer Weise zutage. Der numerische Wert von L ist durchaus abhängig von unseren Sinnesorganen, nämlich von der Empfindlichkeit der Netzhautzapfen für die einzelnen Spektralbezirke. Eine andere Zapfenkurve bewirkt bei vorgeschriebener Lichteinheit (Hefnerlampe) eine Änderung des Wertes von L.

Der numerische Wert der Konstanten L scheint noch eine gewisse Unbestimmtheit zu enthalten. Im Zähler von L steht nämlich der Absolutwert der mittleren räumlichen Lichtstärke. Die Auswertung dieser Größe setzt nun bei allen Personen ein und dieselbe *absolute* Empfindlichkeit voraus. Das wird im allgemeinen nicht der Fall sein; dieselbe Lichtquelle erscheint je nach der Absolutempfindlichkeit der Zapfen den einzelnen Beobachtern verschieden hell. Die Helligkeitsdifferenz wird sich indessen nie feststellen lassen, da die Helligkeit der Vergleichslichtquelle sich in demselben Maße mit ändert. Beim Photometrieren werden daher zwei Personen mit gleicher relativer, aber verschiedener absoluter

Zapfenempfindlichkeit dieselbe Kerzenstärke für eine zu messende Lichtquelle, also auch ein und denselben Wert von L finden.

Die Konstante L ist bei vorgeschriebener Zapfenempfindlichkeit eine streng definierte physikalische Größe; die Messung ihres Wertes kann nur infolge der geringfügigen Abweichungen der relativen Helligkeitsempfindlichkeit bei den einzelnen Personen voneinander verschiedene Resultate liefern.

In früherer Zeit wurde als mechanisches Lichtäquivalent der gesamte ins sichtbare Spektralgebiet fallende Anteil der ausgestrahlten Energie der Hefnerlampe definiert.[1]) Eine solche Definition ist insofern unpraktisch, als der Wert des Lichtäquivalents dann von Lichtquelle zu Lichtquelle variiert.

Die Größe L wurde zunächst beim schwarzen Körper bestimmt. Absolute Helligkeitsmessungen des schwarzen Körpers sind schon von Lummer und Pringsheim[2]) ausgeführt worden; ich benutze Helligkeitsmessungen, die von Frl. Dr. Kohn und mir vorgenommen worden sind. Die Helligkeit wurde bei 1785° abs. zu 0,0771 HK pro Quadratmillimeter bestimmt. Nach der Interpolationsmethode von E. Rasch erhält man für die Helligkeit von 1 cm² bei der Temperatur von 1395° abs., für die ich die photometrische Ökonomie des schwarzen Körpers experimentell ermittelt habe,

$$H_{(1395)} = 0{,}23 \frac{\text{HK}}{\text{cm}^2} .$$

Da die mittlere räumliche Lichtstärke nur den vierten Teil der in Richtung senkrecht zur Fläche gemessenen Kerzenstärke beträgt, so ist

$$L = \frac{\frac{1}{4} H_{(1395)}}{\sigma \cdot T^4 \cdot P_{(1395)}} = 62{,}6 \frac{\text{HK}_0}{\text{Watt}}$$

Tabelle IV.

	Ives-Kingsbury	Langmuir	A. Meyer	Lummer-Kohn	Conrad	
					schw. Körper	bl. Platin
L	55,5	73,0	72,5	63,8	62,6	67,2

1) O. Tumlirz, Ann. d. Phys. 38. p. 640. 1889.
2) O. Lummer u. E. Pringsheim, l. c.

Aus der *Berechnung* der photometrischen Ökonomie erhalten Lummer und Kohn den Wert von 68,8 HK_0/Watt. Der Berechnung liegt ebenfalls der bei 1735° abs. gemessene Helligkeitswert zugrunde; die zugehörige photometrische Ökonomie wurde aus berechneten Werten nach der genannten Methode interpoliert. Tab. IV enthält die bisher gefundenen Werte des mechanischen Lichtäquivalents *L*.

§ 6. Bestimmung der Gesamtstrahlung und der mittleren räumlichen Lichtstärke einer Lichtquelle aus dem mechanischen Lichtäquivalent.

Das mechanische Lichtäquivalent

$$L = \frac{H_0}{P \cdot S}$$

gestattet die experimentelle Ermittlung zweier wichtiger Größen.

a) Kennt man die mittlere räumliche Kerzenstärke einer Lichtquelle, ferner ihre photometrische Ökonomie, so läßt sich die räumliche Gesamtstrahlung eines Strahlers in absolutem Maße nach Gleichung (A), p. 374, bestimmen. Es muß natürlich die Voraussetzung gemacht werden, daß die photometrische Ökonomie der Lichtquelle in jeder beliebigen Richtung gemessen denselben Wert ergibt.

Ist anderseits die räumlich ausgestrahlte Energie sowie die photometrische Ökonomie bekannt, so ist gleichzeitig die mittlere räumliche Lichtstärke gegeben.

Diese Methode kann z. B. der Ermittlung der Gesamtstrahlung des Platins bei beliebiger Temperatur zugrunde gelegt werden. Da jedoch für die Gesamtstrahlung des Platins bereits Messungen vorliegen, so wählte ich den umgekehrten Weg, indem ich aus der bekannten Platinstrahlung und der gemessenen Helligkeit und photometrischen Ökonomie wieder das mechanische Lichtäquivalent *L* zu bestimmen suchte.

Ein Platinkasten nach Lummer-Kurlbaum[1]) wurde mit Wechselstrom geheizt, die Temperatur mit einem isoliert eingeführten Thermoelement gemessen.

Herrn Geheimrat Lummer danke ich für die liebenswürdige Bereitwilligkeit, mir den benutzten Platinkasten persönlich herzustellen.

1) O. Lummer u. F. Kurlbaum, Verh. d. D. Physik. Ges. 1. p. 226. 1899.

Die größte Meßgenauigkeit (± 4 Proz. maximale Abweichungen) wurde bei einer Temperatur von 1689° abs. erzielt. Die vorher erwähnten Fehlerquellen gehen natürlich auch in diese Messung mit ein. Die photometrische Ökonomie betrug

$$P_{(1689)} = 0{,}00084.$$

Die Helligkeitsmessung einer mit Platinstrahlung erfüllten ausgemessenen Blende ergab folgenden Wert

$$H_{(1689)} = 1{,}986 \frac{\mathrm{HK}}{\mathrm{cm}^2}.$$

Der Wert ist einer bei fünf verschiedenen Temperaturen ermittelten Helligkeits-Temperaturkurve entnommen.

Benutzt man für die Strahlungskonstante des Platins den von Lummer[1]) gemessenen Wert

$$\mu = 0{,}000153 \cdot 10^{-12} \frac{\mathrm{cal}}{\mathrm{cm}^2},$$

so erhält man

$$L = \frac{\frac{1}{4} H_{(1689)} \cdot 0{,}2388}{\mu \cdot T^5 \cdot P_{(1689)}} = 67{,}2 \frac{\mathrm{HK}_0}{\mathrm{Watt}}.$$

Die Abweichungen der beiden an ganz verschiedenen Lichtquellen gewonnenen Werte von L liegen völlig innerhalb der Meßgenauigkeit.

Vergleicht man den mit Hilfe der Aschkinassschen Spektralformel von Lummer und Kohn berechneten Wert der photometrischen Ökonomie des blanken Platins mit dem gemessenen, so erhält man wieder unter Benutzung der Interpolationsmethode von Rasch folgendes Resultat:

$$P^{\mathrm{ber.}}_{(1689)} = 0{,}000862,$$

$$P^{\mathrm{beob.}}_{(1689)} = 0{,}00084.$$

b) Das mechanische Lichtäquivalent wurde ferner dazu benutzt, um aus der bekannten Gesamtstrahlung der Sonne, ihre mittlere räumliche Lichtstärke zu berechnen.

Dazu mußte eine Messung der photometrischen Ökonomie vorgenommen werden. Das vom Heliostaten kommende Sonnen-

1) O. Lummer, Neue Methode zur Beobachtung und Berechnung der wahren Temperatur des in einer Glühlampe elektrisch glühenden Fadens. Jahresber. d. Schles. Ges. f. vaterl. Kultur. 1913. O. Lummer, „Verflüssigung der Kohle und Herstellung der Sonnentemperatur", Braunschweig 1914.

licht fiel nach Reflexion an einer auf der Vorderseite versilberten Glasplatte auf die Thermosäule. Eine Korrektion der Messungen bezüglich der Absorption der Strahlen in der Erdatmosphäre wurde nicht vorgenommen, da ein großer Bruchteil der Sonnenenergie in den sichtbaren Spektralbezirk fällt, so daß in dem Quotienten A_r/A_{0r} Zähler und Nenner etwa gleich stark beeinflußt werden, besonders da im ultraroten Gebiete der Wert der Absorption sehr gering ist. Die Messungen wurden in den Monaten August 1916 und Mai 1917 ausgeführt an möglichst klaren, dunstfreien Tagen; trotzdem zeigen die Einzelbestimmungen an verschiedenen Tagen und Tageszeiten gewisse Abweichungen voneinander. Ich ermittelte Werte zwischen $P = 0{,}13$ und $P = 0{,}155$. Die Bestimmung $P = 0{,}155$ ist am 21. Mai 1917 ausgeführt worden, an einem äußerst klaren, stürmischen Tage. Der Himmel war tiefblau, wie er es sonst nur in südlicheren Gegenden zu sein pflegt. Diese Messung scheint den genauesten Wert von P darzustellen.

Mit Hilfe der gemessenen photometrischen Ökonomie und dem mechanischen Lichtäquivalent läßt sich nunmehr die mittlere räumliche Lichtstärke der Sonne berechnen

$$H_0 = L \,.\, P \,.\, S \,.$$

Die Gesamtstrahlung wird mit Hilfe der Solarkonstante[1]) ermittelt; für L wurde der berechnete Wert von 63,8 HK_0/Watt, für P der gemessene Wert von 0,155 eingesetzt. Die Gesamtstrahlung der Sonne kann unter Benutzung der Solarkonstante aus ihrer schwarzen Temperatur und ihrer Oberfläche gewonnen werden. Ist φ die scheinbare Größe der Sonne, σ (vgl. oben) die Strahlungskonstante des schwarzen Körpers, S_s die Solarkonstante, so erhält man die schwarze Temperatur der Sonne T_s aus der Gleichung[2])

$$\sin^2 \frac{\varphi}{2} \sigma \, T_s^4 = \frac{S_s}{60 \cdot 0{,}2388} \,.$$

Hiernach beträgt die mittlere räumliche Lichtstärke der Sonne

$$H_0 = 3{,}617 \,.\, 10^{27} \; HK_0 \,.$$

Aus dem von G. Müller[3]) gemessenen Werte für die Beleuchtungsstärke der Sonne auf der Erdoberfläche würde

1) C. G. Abbot u. F. E. Fowle, Astroph. Journ. 35. p. 92—100. 1912.
2) E. Warburg, Verh. d. D. Physik. Ges. 1. p. 50—52. 1899.
3) G. Müller, Photometrie der Gestirne. p. 308. Leipzig 1897.

sich eine Lichtstärke von $1{,}84 \cdot 10^{27}$ HK_0 ergeben. Hertzsprung[1]) berechnet einen viel größeren Wert. Die Bestimmung der Lichtstärke aus der photometrischen Ökonomie halte ich für zuverlässiger, da in diese Berechnung als unsicherster Faktor nur der Wert der Solarkonstante eingeht. Die meisten Messungen der Solarkonstante ergeben übrigens größere Werte als den von mir benutzten; die Lichtstärke der Sonne würde sich demnach noch erhöhen.

Als wahrscheinlichster Wert der photometrischen Ökonomie der Sonne wurde der Wert $P = 0{,}155$ hingestellt. Nun zeigen die Kurven, die die Abhängigkeit der photometrischen Ökonomie von der Temperatur beim schwarzen Körper und blanken Platin darstellen, übereinstimmend ein Maximum von ca. $P = 0{,}15$.[2]) Nehmen wir also an, daß die Sonne ein Temperaturstrahler ist mit kontinuierlichem Spektrum, so folgt daraus, daß sie das Maximum der photometrischen Ökonomie besitzt, das ein solcher Temperaturstrahler mit den Eigenschaften des blanken Platins oder des schwarzen Körpers erreichen kann. Da das Maximum der photometrischen Ökonomie für den schwarzen Körper bei 6750°, beim blanken Platin bei 5900° liegt, so folgt hieraus für die schwarze Temperatur der Sonne der Wert 6750°, für die Platintemperatur der Wert 5900°. Diese Werte befinden sich in guter Übereinstimmung mit den unter gleichen Annahmen aus anderen Strahlungsmessungen erhaltenen Temperaturen der Sonne.

2. Messung der photometrischen Ökonomie derjenigen Lichtquellen, bei denen die Berechnung nur auf Grund gewisser Hypothesen über die Strahlungseigenschaften oder überhaupt nicht möglich ist.

§ 7. Glühlampen mit Kohle- und Wolframfäden; Messung des Umsetzungsfaktors.

Die photometrische Ökonomie der im folgenden untersuchten Lichtquellen läßt eine Berechnung derselben nur zu unter Zugrundelegung gewisser Hypothesen über die Strahlungseigenschaften der betreffenden Glühkörper.

Zur Untersuchung gelangten zunächst Glühlampen mit U-förmig gebogenen Kohlefäden. Die photometrische Ökonomie

1) E. Hertzsprung, Zeitschr. f. wiss. Photogr. 3, p. 173—181. 1905.
2) O. Lummer u. H. Kohn, l. c.

der Fäden wurde bei variabler Belastung gemessen, die horizontale Lichtstärke in Richtung senkrecht zur Fadenebene bei denselben Belastungen ermittelt.

Von den Kohlefadenglühlampen untersuchte ich zwei Sorten, nämlich mit unpräparierten und präparierten Fäden. Lummer[1]) hat eine Methode angegeben, um aus der Fadenoberfläche einer Glühlampe und den zugeführten Watts die Fadentemperatur zu berechnen, wenn man die Strahlungseigenschaften des Glühfadens kennt, und hat die so gefundene Fadentemperatur dem Werte der Watt/$HK_{hor.}$ zugeordnet. Aus der Kurve, die die Temperatur in Abhängigkeit von dem Werte der Watt/$HK_{hor.}$ angibt, läßt sich für jede spezifische Belastung (Watt/$HK_{hor.}$) die zugehörige Fadentemperatur ablesen. Bei Kohlefäden hat Lummer die Annahme gemacht, daß sie grau strahlen und unter dieser Voraussetzung den Zusammenhang zwischen Fadentemperatur und (Watt/$HK_{hor.}$), bestimmt. Dieser Annahme schließen wir uns hier an. Die Kohle hat demnach bei einer beliebigen Temperatur dieselbe Energieverteilung und daher auch dieselbe photometrische Ökonomie wie der schwarze Körper, und da diese, wie schon oben bemerkt, in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt worden ist, so kann jedem gemessenen Werte der photometrischen Ökonomie der Kohle also ein berechneter Wert zugeordnet werden.

Da unterhalb einer spezifischen Belastung von 5 Watt/$HK_{hor.}$ die Ausschläge A_P zu klein waren, wurde zur Erzielung größerer Ausschläge der Kohlefaden mit Hilfe einer Steinsalzlinse auf der Thermosäule abgebildet. Jedoch ließen die Bildverzerrung durch das Filter und die verschieden große Absorption der Strahlen verschiedener Wellenlänge in der Linse von vornherein nicht übereinstimmende Werte der photometrischen Ökonomie erwarten, wenn diese nach beiden Methoden (mit und ohne Linse) gemessen wurde. Mit steigender Temperatur zeigte sich eine kontinuierliche Änderung von $P_{(Linse)}$ gegen P. Der Quotient $P/P_{(Linse)}$, als Funktion der Watt/HK aufgetragen ergab eine gerade Linie, aus der durch Extrapolation die Werte von P bei niederen spezifischen Belastungen entnommen werden konnten. In Tab. V (präparierter Faden)

1) O. Lummer, l. c. p. 39.

Tabelle V.

Belastung $\left(\frac{\text{Watt}}{\text{HK}}\right)$	Reduz. Ausschläge A_F	A_{0F}	$\bar{P}_{(\text{Linse})} = \frac{A_F}{A_{0F}}$	$\frac{\bar{P}_{(\text{Linse})}}{\bar{P}}$	$\bar{P}$
27,07	0,56	5,5	0,1017	(17,45)	(0,00583)
13,43	0,95	6,7	0,1416	(11,65)	(0,01217)
7,92	1,74	9,24	0,1884	(9,26)	(0,02035)
4,12	3,73	12,5	0,2985	7,61	0,0392
3,52	4,62	13,67	0,337	7,32	0,0462
3,02	5,67	14,65	0,387	7,15	0,05415

enthält die vierte Vertikalreihe die mit Linse gemessene photometrische Ökonomie $P_{(\text{Linse})}$ in relativem Maße. Der Quotient $P_{(\text{Linse})}/P$ und der Wert von P (die extrapolierten Werte in Klammern) sind in der fünften und sechsten Reihe enthalten. Tab. VI enthält für denselben Faden in der fünften Vertikalreihe den Quotienten aus berechneter und beobachteter photometrischer Ökonomie; die aus extrapolierten Werten von P erhaltenen Quotienten sind in Klammern eingeschlossen. Bei dem Ausschlag A_F mußte die in Teil I angegebene Korrektion vorgenommen werden. Die Absorption der mit Filter gemessenen Strahlung (Lichtstrahlung) durch die Glasglocke betrug 9 Proz.; jeder gemessene Ausschlag A_F wurde daher um 9 Proz. erhöht.

Die maximale Abweichung der Einzelmessungen voneinander bei sämtlichen untersuchten Kohle- und Wolframglühlampen betrug höchstens $\pm$ 2,5 Proz.

Die gute Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Werten von P kann als weitere Stütze für die Brauchbarkeit der angewandten Methode angesehen werden. Auch das aus den Lummerschen Versuchen folgende Resultat, daß die Glühlampenkohle als grauer Körper anzusprechen ist, wird gleichzeitig durch die experimentellen Ergebnisse aufs neue bestätigt.

Als das mechanische Lichtäquivalent wird der Quotient

$$L = \frac{H_0}{P \cdot S}$$

bezeichnet, wo unter S die *ausgestrahlte* Energie zu verstehen ist. Bildet man

$$L' = \frac{H_0}{P \cdot S'}$$

Tabelle VI.

$\frac{\text{Watt}}{\text{HK}_{\text{hor.}}}$	Temperatur	$P_{\text{ber.}}$	$P_{\text{beob.}}$	$\frac{P_{\text{ber.}}}{P_{\text{beob.}}}$	L'	U
27,07	1678	0,00046	(0,00049)	(0,94)	63,8	1,0
13,43	1806	0,001	(0,001023)	(0,98)	61,7	0,967
7,92	1923	0,00168	(0,00171)	(0,982)	62,8	0,985
5,06	2032	0,0026	0,00272	0,956	62,0	0,972
4,12	2092	0,0033	0,0033	1,00	62,6	0,98
3,52	2134	0,00383	0,00387	0,99	62,5	0,979
3,02	2175	0,0045	0,00454	0,991	62,1	0,972
2,6	2222	0,00532	0,00535	0,994	61,1	0,957
2,27	2270	0,0062	0,00609	1,018	61,8	0,968

wo S' die *zugeführte* Energie sei, so besteht ein einfacher Zusammenhang zwischen L und L'. Ist U ein echter Bruch, so besteht die Gleichung

$$U = \frac{L'}{L} = \frac{S}{S'} = \frac{\text{ausgestrahlte Energie}}{\text{zugeführte Energie}}.$$

Die Größe U bezeichnet also den Grad der Umsetzung von zugeführter in ausgestrahlte Energie; sie werde als *Umsetzungsfaktor* bezeichnet.

Die Messung der Größe L' gestattet also die Berechnung des Umsetzungsfaktors; damit wäre eine neue Methode gegeben, für jede beliebige Lichtquelle, deren mittlere räumliche Lichtstärke und deren photometrische Ökonomie gewonnen werden kann, den Umsetzungsfaktor zu berechnen.

Für U-förmig gebogene Glühfäden ist

$$\frac{H_0}{H_{\text{hor.}}} = 0{,}78\,.$$

Da bei den Glühlampen die photometrische Ökonomie P für den Glühfaden als solchen, die zugehörige horizontal gemessene Lichtstärke aber für die ganze Lampe (mit Glashülle) gewonnen ist, so muß diese Lichtstärke noch reduziert werden, und zwar muß wie bei dem Ausschlag A_r eine Erhöhung (vgl. oben) um 9 Proz. eintreten.

Wie die Tab. VI (präp. Faden) und VII (unpräp. Faden) zeigen, ist der Faktor L' und daher auch

$$U = \frac{L'}{63{,}8}$$

bei den Kohlefadenglühlampen innerhalb der Fehlergrenzen

Tabelle VII.

$\frac{\text{Watt}}{\text{HK}_{hor.}}$	Temperatur	$P_{ber.}$	$P_{beob.}$	$\frac{P_{ber.}}{P_{beob.}}$	L' in $\frac{\text{HK}_s}{\text{Watt}}$	U
5,4	2006	0,00231	0,002367	0,976	66,1	1,034
4,46	2052	0,0028	0,002876	0,974	66,0	1,033
3,74	2097	0,00338	0,00346	0,977	65,7	1,028
3,22	2138	0,0039	0,004075	0,957	64,8	1,015
2,79	2174	0,0045	0,00469	0,960	65,1	1,018
2,4	2220	0,0053	0,00549	0,966	64,8	1,015

konstant. Innerhalb gewisser Temperaturgrenzen wird also immer derselbe Bruchteil der zugeführten Energie in Strahlungsenergie umgesetzt. Der Faktor L' schwankte bei den verschiedenen Kohlefadenlampen, die zur Untersuchung gelangten, zwischen den Grenzen $L' = 61{,}5$ HK_s/Watt bis $L' = 65{,}4$ HK_s/Watt. Die Güte des Vakuums scheint für den Wert von L' von gewissem Einfluß zu sein. Eine sehr schlecht evakuierte Glühlampe zeigte eine Änderung von L' mit der Belastung zwischen 58,5—58,7. Daß U in Tab. VII (unpräparierter Faden) einen größeren Wert als Eins annimmt, ist neben Meßungenauigkeiten bei der Bestimmung von U vielleicht auch darauf zurückzuführen, daß in die Berechnung des Wertes von L die Strahlungskonstanten des schwarzen Körpers miteingehen, L also mit einer gewissen Willkür behaftet ist.

Aus den Resultaten geht folgendes hervor: Bei allen gut evakuierten Kohlefadenglühlampen ist U innerhalb gewisser Grenzen von der Belastung unabhängig. Ein Unterschied in der Umsetzung bei den Lampen mit präparierten und unpräparierten Fäden tritt nicht hervor. Die Energieverluste durch Wärmeableitung an den Zuführungsdrähten usw. betragen höchstens 2—3 Proz. Bei einigen Lampen läßt der Wert von U sogar darauf schließen, daß die gesamte zugeführte Energie in Strahlung umgewandelt wird.

Kennt man den Umsetzungsfaktor U, so läßt sich aus L' wieder das mechanische Lichtäquivalent L berechnen. Hyde, Cady, Worthing[1]) kommen auf Grund ganz anderer Messungen ebenfalls zu dem Resultat einer fast völligen Um-

1) Hyde, Cady u. Worthing, Trans. III Eng. Soc. 6. p. 238. 1911.

Tabelle VIII.

$\frac{\text{Watt}}{\text{HK}_{hor.}}$	Temperatur	$P_{ber.}$	$P_{beob.}$	$\frac{P_{ber.}}{P_{beob.}}$	L'	U
1,96	2188	0,009	0,00847	1,063	51,3	0,804
1,47	2276	0,0116	0,0135	1,022	51,0	0,798
1,27	2328	0,0132	0,01307	1,01	51,0	0,798
0,998	2420	0,0164	0,0168	0,976	50,9	0,798
0,81	2540	0,0211	0,0206	1,02	51,2	0,802

setzung von zugeführter Energie in Strahlungsenergie bei Kohlefadenlampen. Demnach muß bei den Kohlefadenlampen L' selbst gleich dem mechanischen Lichtäquivalent L sein, da U hier gleich Eins ist. Die tatsächliche Übereinstimmung von L' und L[1]) (innerhalb der Fehlergrenzen) nach Tab. VI und VII kann als neue Stütze für die Brauchbarkeit der angewandten Filtermethode angesehen werden. Es sei noch betont, daß hier das mechanische Lichtäquivalent lediglich auf Grund gemessener Daten, nämlich der zugeführten Watts, der photometrischen Ökonomie und der mittleren räumlichen Lichtstärke gebildet worden ist, und daß zu seiner Bestimmung die Temperatur und die Strahlungseigenschaften nicht bekannt zu sein brauchen.

Auch die Wolframlampen gestatten einen Vergleich von berechneter und beobachteter photometrischer Ökonomie. Aus der für jede spezifische Belastung (vgl. oben) von Lummer und Kohn gemessenen Temperatur läßt sich auf Grund der Aschkinassschen Theorie[2]), die die Strahlungseigenschaften sämtlicher blanken Metalle umfaßt, die photometrische Ökonomie berechnen. Da für irgendeine Temperatur die Energieverteilung im Normalspektrum eines jeden blanken Metalles nach dieser Theorie die gleiche ist, so ist für dieselbe Temperatur auch die photometrische Ökonomie für alle blanken Metalle dieselbe. Die berechneten Werte für das Platin gelten daher auch für Wolfram. Tab. VIII enthält in der dritten und vierten Vertikalreihe berechnete und beobachtete Werte von P; die Übereinstimmung ist überraschend. Die Aschkinasssche Theorie, die ja streng nur für ultrarote Strahlen gilt, scheint demnach innerhalb gewisser Temperaturgrenzen

1) Für L ist der berechnete Wert genommen.
2) E. Aschkinass, l. c.

die Berechnung der photometrischen Ökonomie mit genügender Genauigkeit zu ermöglichen.

Auch bei den Wolframlampen ist der Umsetzungsfaktor innerhalb der gewählten Temperaturgrenzen konstant, der numerische Wert dagegen nur 0,8 gegenüber 0,97—1,0 bei den Kohlefadenlampen. Hyde, Cady, Worthing beziffern die Verluste durch Wärmeableitung an den Stromzuführungen auf ca. 4 Proz. Wenn diese Verluste auch zu erhöhen sind (Wärmeabführung am Sockel usw.), so würde der Umsetzungsfaktor nach Hyde, Cady, Worthing doch viel größer ausfallen. Der Unterschied ist vielleicht daraus zu erklären, daß die Drahtstärke der von mir untersuchten Lampen eine größere war, so daß sich die Wärmeableitung an den Zuführungsdrähten erhöhte. Die untersuchten Lampen waren auch solche mit U-förmigem Bügel, die für diesen Zweck von der „Auergesellschaft" kostenfrei hergestellt wurden, wofür ich der Gesellschaft hiermit meinen Dank ausspreche.

§ 8. Nernstfaden.

Die Untersuchung des freihängenden Nernstfadens bot keine größeren Schwierigkeiten. Die freihängenden sogenannten Nernststäbe ohne Vorwärmer brannten in einem Gehäuse und wurden zunächst so justiert, daß nur die Strahlung des Fadens zur Thermosäule gelangte. Die ausgeglühten Fäden wurden bei variabler Belastung untersucht, um auch hier die Abhängigkeit der photometrischen Ökonomie von der Belastung festzustellen und den Umsetzungsfaktor zu berechnen.

Die Auswertung der Lichtstärke in Hefnerkerzen erfolgte senkrecht zur Fadenrichtung. Die mittlere räumliche Lichtstärke erhielt ich aus diesem Werte durch Multiplikation mit dem Faktor 0,75.[1])

Auch für den Nernstfaden (Tab. IX) zeigt sich ein Anwachsen der photometrischen Ökonomie mit der Belastung. L' und U dagegen nehmen mit steigender Belastung ab. Hier tritt die sonderbare Erscheinung hervor, daß der in Strahlung umgesetzte Bruchteil der zugeführten Energie um so kleiner wird, je stärker man den Nernstfaden belastet. Alle

1) Uppenborn, Lehrbuch der Photometrie, p. 89. 1912.

Tabelle IX.

Volt	Ampere	$\frac{\text{Watt}}{\text{HK}_{\text{hor.}}}$	P	L'	U
85,0	0,555	4,01	0,00319	58,6	0,918
88,4	0,655	3,01	0,00427	58,0	0,908
90,9	0,756	2,49	0,00526	57,15	0,894
92,4	0,856	2,15	0,00627	55,7	0,873
94,7	0,956	1,88	0,00796	50,3	0,788

anderen von mir untersuchten Lichtquellen arbeiten daher insofern ökonomischer, als die Energieverluste mit steigender Belastung geringer werden. Die Messung wurde an zwei Nernstfäden vorgenommen und ergab übereinstimmende Resultate.

Eine andere Versuchsanordnung diente dazu, den Einfluß des den Nernstfaden umgebenden Gehäuses (vgl. oben) festzustellen. Die Blenden wurden zu diesem Zwecke so gewählt, daß die Strahlung der *ganzen Lampe* auf die Thermosäule fallen konnte. Der Ausschlag A_{0r} mußte zunehmen, der der Lichtstrahlung entsprechende Ausschlag A_r dagegen ungeändert bleiben. Die photometrische Ökonomie war tatsächlich kleiner als bei den entsprechenden Belastungen des freihängenden Fadens. Eine entsprechende Vergrößerung zeigte der Umsetzungsfaktor U, denn ein Teil der durch Wärmeableitung dem freihängenden Faden verloren gehenden Energie gelangte jetzt wieder in Form von Strahlung zur Thermosäule. Nernstfaden und Gehäuse, als einheitlicher Strahler aufgefaßt, setzen also die zugeführte Energie besser um als der Faden allein.

E. Karrer[1]) erhält für die photometrische Ökonomie des Nernstfadens den Wert $P = 0{,}0108$. Daß selbst der höchste von mir gemessene Wert noch darunter liegt, ist vielleicht daraus zu erklären, daß die von Karrer benutzten Fäden einen geringeren Durchmesser hatten. Verschiedenheiten des Materials können ebenso von Einfluß sein.

§ 9. Spiritusdrucklampe mit Auerbrenner.

Um die Strahlung des Auerstrumpfes bei möglichst hohen Temperaturen zu untersuchen, wurde eine Spiritusdrucklampe

1) E. Karrer, l. c.

verwandt, die mir Herr Professor Schaefer in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte.

Die Druckluft konnte mit Hilfe eines Reduzierventils bei einem Druck von 2,2 Atmosphären einem Stahlzylinder entnommen werden. Der von der Gebläseflamme erhitzte Auerstrumpf erzeugte eine horizontale Lichtstärke von 110 HK.

Um die Strahlung des Auerstrumpfes zu erhalten, mußte der Ausschlag $A_{0,\nu}$ reduziert werden. Unter der Annahme, daß die Temperatur der Flamme sich nicht wesentlich ändert, wenn der Auerstrumpf entfernt wird, erhält man die Strahlung des Strumpfes, wenn man die Gesamtstrahlung mit und ohne Strumpf bestimmt und die Differenz bildet. Bei dem Ausschlag A_ν sind keine Reduktionen vorzunehmen. Die photometrische Ökonomie betrug 0,0129.

Der Umsetzungsfaktor konnte bei dieser Lampe nicht ermittelt werden, da die durch Verbrennung des Spiritus erzeugte Wärmemenge aus technischen Gründen nicht gemessen wurde. Irgendwelche Schlüsse auf die Strahlungseigenschaften des Auerstrumpfes könnten erst gezogen werden, wenn die Temperatur des Strumpfes bekannt wäre.

§ 10. Bogenlampe.

a) *Quecksilberbogenlampe.* Die von der Firma W. C. Heraeus gelieferte Quarzlampe, deren Strahlung mit Hilfe des photometrischen Filters untersucht wurde, ist in Fig. 4 schematisch abgebildet.

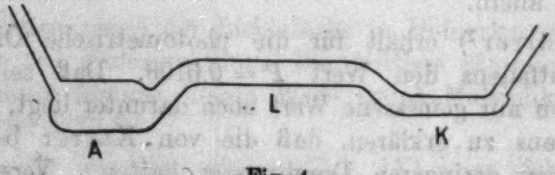


Fig. 4.

Von dem Anodengefäß A und dem Kathodengefäß K führen die Zuleitungsdrähte durch schräg nach oben gerichtete Rohransätze nach außen. Der Lichtbogen bildet sich zwischen beiden Elektroden in dem Leuchtrohr L aus. Anoden- und Kathodengefäß sind so konstruiert, daß ein dauerndes Brennen möglich ist. Der Strom wurde der städtischen Zentrale (220 Volt)

entnommen und durch geeignete Vorschaltwiderstände so geregelt, daß jede gewünschte Klemmenspannung an den Elektroden erzielt werden konnte. Bei jeder neuen Belastung mußte sich die Lampe längere Zeit „einbrennen", bis ein stationärer Zustand erreicht war. Je mehr die Belastung erhöht wird, um so stärker schnürt sich der Lichtbogen zusammen, der anfangs das ganze Leuchtrohr erfüllt. Über den Dampfdruck im Innern können Angaben nicht gemacht werden; doch handelt es sich um einen Typ, der in der Literatur als Hochdrucklampe bezeichnet wird.

Da es schwierig war, dieselbe Belastung für den energetischen und photometrischen Teil der Messung zu reproduzieren, so stellte ich die Abhängigkeit der Lichtstärke von der Belastung durch verschiedene Meßreihen fest und entnahm aus der daraus konstruierten Kurve die der Anzahl der Watts bei jeder energetischen Messung entsprechende Lichtstärke. Das Quecksilberrohr war senkrecht zur Achse der Photometerbank justiert; als Vergleichslichtquelle diente eine geeichte Osramlampe. Infolge der starken Färbungsunterschiede waren die Einstellungen schwierig. Bei jeder Belastung wurden 6—10 Einzelmessungen ausgeführt; die maximale Abweichung betrug ca. $\pm$ 3 Proz.

Für die energetische Messung kamen noch verschiedene Korrektionen in Frage. Unter der Annahme, daß der leuchtende Quecksilberdampf die Quarzhülle der Lampe im wesentlichen durch *Leitung* erwärmt, muß von dem gemessenen Ausschlag $A_{0\nu}$ die Strahlung der Quarzhülle subtrahiert werden. Die Strahlung kann nur durch Extrapolation gefunden werden. Zu diesem Zwecke wird nach einer Messung ohne Filter der Strom unterbrochen und von diesem Zeitpunkte an in regelmäßigen Zeitabständen die Strahlung gemessen. Aus dem weiteren Verlaufe der Kurve kann auf den Anfangswert zur Zeit $t = 0$ geschlossen werden. Fig. 5 zeigt eine solche Kurve. Vom Zeitpunkte der Stromöffnung bis zum ersten Ausschlag mußten 5 Sekunden verstreichen, da das Galvanometer im Momente der Stromöffnung Schwankungen erlitt.

Wie bei den Glühlampen mußte auch hier zur Berechnung der photometrischen Ökonomie des Bogens die Absorption der Quarzhülle bei der Messung des der Lichtstrahlung entsprechenden Ausschlages A_ν berücksichtigt werden. Hilfs-

messungen ergaben einen Absorptionsverlust in der Quarzhülle von 10 Proz.

Zur Ermittlung des Umsetzungsfaktors war die Kenntnis der mittleren räumlichen Lichtstärke notwendig. R. Küch und T. Retschinsky[1]) haben photometrische und spektralphotometrische Messungen mit einem fast gleichen Lampentyp angestellt. Sie geben für das Verhältnis von maximaler zu mittlerer räumlicher Lichtstärke den Wert 27/24 an. Bei der

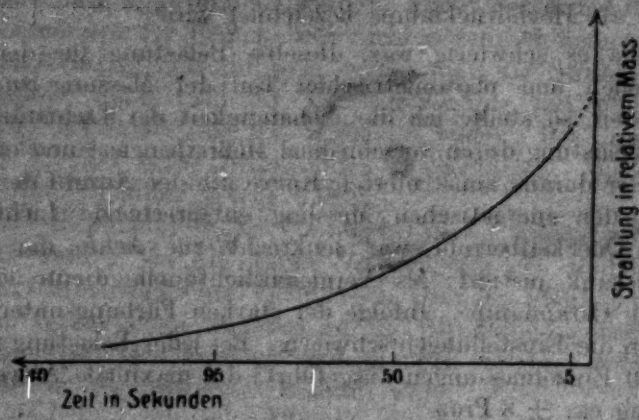


Fig. 5.

Umrechnung in mittlere räumliche Lichtstärke habe ich denselben Wert benutzt.

Dem Absolutwert des Umsetzungsfaktors haften deshalb gewisse Unsicherheiten an; doch kam es bei den folgenden Untersuchungen hauptsächlich darauf an, eine Abhängigkeit des Umsetzungsfaktors mit der Belastung festzustellen.

Tab. X enthält die für die Quecksilberlampe gefundenen Werte. Die photometrische Ökonomie der ganzen Lampe, $P_{(gesamt)}$, enthält keinerlei Korrektionen. Die Ausschläge A_F und A_{0F} gehen also unverändert in die Rechnung ein. $P_{(gesamt)}$ gibt die photometrische Ökonomie des Strahlers, (Quecksilberbogen + Quarzhülle) an.

Die vierte Vertikalreihe in Tab. X zeigt das Anwachsen von $P_{(gesamt)}$ mit der Belastung. Bei der Berechnung des Wertes

1) R. Küch u. T. Retschinsky, Ann. d. Phys. 20. p. 563. 1906.

Tabelle X.

Volt	Ampere	$\frac{\text{Watt}}{\text{HK}_{\text{hor.}}}$	P_{gesamt}	P_{Bogen}	L'	U
35,0	2,7	1,78	0,0198	0,196	25,2	0,395
56,5	3,3	1,09	0,0346	0,187	33,1	0,518
71,9	3,5	0,78	0,0362	0,191	31,5	0,493
87,0	3,6	0,56	0,0413	0,205	38,5	0,603
99,1	3,63	0,48	0,052	0,1865	35,6	0,558
117,0	3,7	0,39	0,0623	0,189	36,6	0,573
138,5	3,75	0,28	0,0684	0,197	46,4	0,727
149,0	3,6	—	0,0651	0,173	—	—

von $P_{(\text{Bogen})}$ sind die oben angeführten Korrektionen ausgeführt. Wie die Tabelle zeigt, bleibt die photometrische Ökonomie $P_{(\text{Bogen})}$ innerhalb der Fehlergrenzen für alle Belastungen konstant oder zeigt zum mindesten keine systematische Veränderung in der einen oder anderen Richtung. In den Ausdruck für L' ist für die photometrische Ökonomie der Wert von $P_{(\text{gesamt})}$ einzuführen. L' und der Umsetzungsfaktor U zeigen eine ständige Zunahme mit der Belastung.

Das Resultat, daß $P_{(\text{Bogen})}$ mit der Belastung im wesentlichen konstant blieb, war unerwartet. R. Küch und T. Retschinsky hatten gefunden, daß die Linien im Spektrum der Quecksilberbogenlampe ein gruppenweise verschiedenes Anwachsen der Intensität mit der Belastung zeigen, so daß eine Änderung der Energieverteilung mit der Belastung erfolgt. Deshalb war eine Änderung der photometrischen Ökonomie zu erwarten. Die Tatsache der Konstanz von P_{Bogen} wäre vielleicht dadurch zu erklären, daß durch die Änderung der Energieverteilung Filterstrahlung und Gesamtstrahlung gleich stark beeinflußt werden.

Übereinstimmend mit Küch und Retschinsky zeigt der von mir gemessene Wert der Watt/HK in Abhängigkeit von den Watts ein Maximum. Beide Forscher glauben diese Tatsache dahin deuten zu müssen, daß Temperatur- und Lumineszenzstrahlung in verschiedenem Grade sich mit der Belastung ändern, daß insbesondere die Temperaturstrahlung und „ihre mit steigender Temperatur besser werdende Ökonomie (Watt/HK) die schlechter werdende Ökonomie der Lumineszenzstrahlung ausgleicht und weiterhin ein starkes Steigen der Gesamtökonomie bedingt". Wie schon gesagt,

ergeben auch meine Messungen ein Maximum der Watt/HK als Funktion der Watts aufgetragen; dann fällt die Kurve mit steigender Belastung.

Dieses Ergebnis, in Verbindung mit der Tatsache der Konstanz von $P_{(\text{Bogen})}$ scheint indessen auch eine andere Deutung zuzulassen. Der steigende Wattverbrauch pro Hefnerkerze kann durch vermehrte Energieabgabe an die Quarzhülle bedingt sein; diese Wärmeabgabe wird bei zunehmender Belastung und Temperatur des Bogens ein Maximum erreichen, um bei weiterer Belastungssteigerung wieder abzufallen. Wenn die Temperaturstrahlung mit steigender Belastung wirklich in den Vordergrund tritt, so muß die photometrische Ökonomie sich ändern. Die Konstanz von $P_{(\text{Bogen})}$ läßt indessen den Schluß nicht zu, daß die Temperaturstrahlung eine hervorragende Rolle spielt. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß das kontinuierliche Spektrum, das bei hohen Belastungen deutlich hervortritt, auf reiner Temperaturstrahlung beruht, denn die Energie der kürzeren Wellenlängen zeigt ein schnelleres Ansteigen. Für die Gesamtwirkung kommt das kontinuierliche Spektrum aber kaum in Frage.

Zusammenfassend ist folgendes zu bemerken: Schon auf Grund des hohen Wertes der photometrischen Ökonomie des Quecksilberdampfes ($P = 0{,}19$ im Mittel) kann man schließen, daß ein sehr großer Teil der Energie des Quecksilberbogens im sichtbaren Spektralgebiete liegt. Der Wert der photometrischen Ökonomie übersteigt den Maximalwert für einen Temperaturstrahler mit kontinuierlichem Spektrum um ein Bedeutendes.

Wenn aus den Messungen der photometrischen Ökonomie des Quecksilberdampfes ein Schluß auf dessen Strahlungseigenschaften gezogen werden darf, so kommt man zu dem Resultate, daß bei allen Belastungen die Lumineszenzstrahlung überwiegt.

b) *Kohlebogenlampe.* Bei den bisher untersuchten Lichtquellen war die leuchtende Substanz bezüglich der emittierten Strahlung homogen, d. h. die Emission der Flächeneinheit war immer dieselbe für alle Teile der Lichtquelle. Die „emittierende Substanz" der Kohlebogenlampe dagegen besteht aus einzelnen Teilen von ganz verschiedenem Emissionsvermögen. Positive wie negative Kohle zeigen einen starken Temperaturabfall von den Kratern nach den Stromzufüh-

rungen hin; der Lichtbogen selbst hat ganz andere Strahlungseigenschaften als die beiden Kohlen. Infolgedessen muß die photometrische Ökonomie eine gewisse Abhängigkeit von der Richtung, in der sie beobachtet wird, besitzen.

Um unter konstanten Bedingungen bezüglich der Länge des Bogens und des Wattverbrauches arbeiten zu können, kam eine Lampe mit Handregulierung zur Verwendung. Das Regulieren geschah am einfachsten in der Weise, daß der Bogen mit Hilfe einer Linse auf einem Schirme vergrößert abgebildet wurde; die Entfernung der beiden Kohlespitzen und ihre absolute Lage ließ sich auf diese Weise genau konstant halten.

Fräulein Dr. Kohn, die mir bei allen Messungen mit der Kohlebogenlampe behilflich war, spreche ich hiermit meinen besten Dank aus.

Die im vorhergehenden beschriebene Methode der Bestimmung des Umsetzungsfaktors läßt sich auf die Kohlebogenlampe nicht ohne weiteres anwenden. Da die photometrische Ökonomie sich ändert mit der Richtung, in der sie beobachtet wird, hätte es einer Auswertung der mittleren räumlichen photometrischen Ökonomie bedurft, um den Umsetzungsfaktor zu ermitteln. Außerdem erforderte die Bestimmung der mittleren räumlichen Lichtstärke bei der Bogenlampe ein Kugelphotometer, das nicht zur Verfügung stand. Wenn jedoch die naheliegende Annahme gemacht werden darf, daß die Lichtstärke sich mit der Richtung genau so ändert wie die photometrische Ökonomie, so braucht man nur in einer beliebigen Richtung Lichtstärke und photometrische Ökonomie zu messen. Die Lichtstärke wurde in horizontaler Richtung, senkrecht zur Richtung der Kohlestäbe gemessen an einer Lampe, bei der diese einander gegenüberstanden. Bei der Ausführung der Messung wurde das Licht der Bogenlampe durch ein Rauchglas geschwächt. Die Einstellungen waren sehr schwierig, da die Lampe bei niederen Belastungen selbst bei konstantem Strome starke Helligkeitsschwankungen zeigte. Bei der energetischen Messung diente ein geeignetes, zwischen Bogenlampe und Diaphragma (vgl. Fig. 3) eingeschaltetes Blendensystem dazu, einen beliebigen Teil des Bogens zu untersuchen.

Zur Bestimmung des Umsetzungsfaktors wurden alle „Licht ausstrahlenden" Elemente ausgeblendet, d. h. der eigentliche Lichtbogen und die beiden Kohlenspitzen in je ca. 10 mm Länge. Als Elektroden wurden sogenannte Planiа-Homogenkohlen der Planiawerke (Ratibor) verwendet von 6 mm (pos. Kohle) bzw. 4,5 mm Durchmesser. Aus technischen Gründen wurde der positive Strom an der unteren

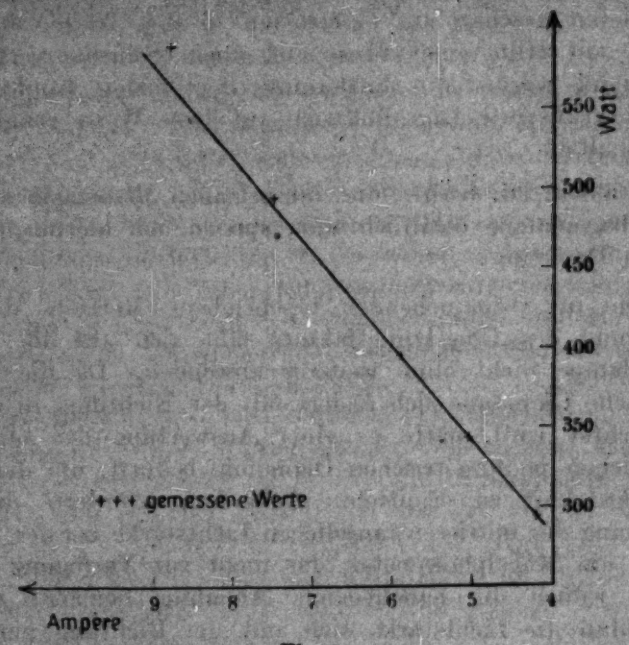


Fig. 6.

Kohle zugeführt. Die Belastung wurde stark variiert und die Messung auch an Punkten ausgeführt, die infolge zu hoher Belastung außerhalb der gewöhnlichen Bogenlampencharakteristik[1]) lagen. Fig. 6 zeigt die Charakteristik, Tab. XI die erhaltenen Meßresultate. Die Werte der Watt/HK sind wie bei der Quecksilberdampflampe einer besonderen durch die photometrischen Messungen erhaltenen Kurve entnommen, die die Watt/HK als Funktion der Watts angibt. Die Bogenlänge wurde dabei nach Möglichkeit ebenso groß gewählt, so daß die Charakteristiken der beiden Meßreihen annähernd

1) Vgl. z. B. H. Ayrton, The Electric Arc.

Tabelle XI.

Ampere	Watt	$\frac{\text{Watt}}{HK_{hor.}}$	P	L'	U
4,2	294	1,62	0,0191	32,2	0,504
5,05	343	1,49	0,0223	30,1	0,472
5,9	395	1,35	0,0222	33,3	0,522
7,5	495	1,07	0,0241	38,5	0,603
8,8	590	0,85	0,0295	39,8	0,623

Bogenlänge: 6 mm.

übereinstimmten. Die Messungen konnten nicht mit derselben Sorgfalt durchgeführt werden wie bei den anderen Lichtquellen, da infolge der großen Schwierigkeiten bei längerem Konstanthalten von Bogenlänge, Stromstärke und Spannung nur wenige Einzelmessungen an einem Punkte ausgeführt wurden; indessen ist ihre Übereinstimmung gut. Die maximalen Abweichungen betragen ± 2 Proz., während bei der Helligkeitsmessung nur ± 5 Proz. erreicht wurden.

Die horizontal gemessene photometrische Ökonomie zeigt ein Anwachsen mit der Belastung entsprechend einer Abnahme der Watt/HK. L' und U weisen größere Schwankungen auf, doch scheint der Umsetzungsfaktor mit steigender Belastung größer zu werden.

Tabelle XII.

Volt	Ampere	$HK_{max.}$	P
71,0	4,1	1085	0,096
69,0	5,6	1630	0,0854
66,5	6,9	2095	0,0935
66,0	8,2	2480	0,0904
66—67	9,8—10,2	2950	0,0905

Wurde nur der Bogen (ohne Kohlespitzen) ausgeblendet, so ergab sich eine photometrische Ökonomie von 0,01—0,015; doch ist die Genauigkeit der Messung gering, da der Bogen in der erforderlichen großen Länge schwer konstant zu halten war.

Zur Ausblendung des positiven Kraters wählte ich einen anderen Lampentyp, bei dem positive und negative Kohle senkrecht zueinander justiert werden konnten. Bei der Messung der Strahlung des positiven Kraters kam natürlich auch

ein Stück des Bogens zur Mitwirkung. Tab. XII enthält die gemessenen Werte der photometrischen Ökonomie des positiven Kraters. Ihre absolute Größe schwankt um einen Mittelwert von 9 Proz. und scheint innerhalb der Fehlergrenzen von der Belastung unabhängig zu sein. Dies steht im Einklang mit dem Lummerschen Resultate, daß die Flächenhelligkeit und daher auch die Temperatur des unter Atmosphärendruck brennenden positiven Kraters der Bogenlampe unabhängig von der Belastung ist.

Daß bei der vorhergehenden Messung (Tab. XI) die photometrische Ökonomie sich mit der Belastung änderte, ist wohl aus dem Umstande erklärbar, daß von den Kohlestäben, deren Strahlung zur Thermosäule gelangt, immer größere Partien weißglühend werden.

Unter der Annahme, daß die Kohle grau strahlt, ist ihre Temperatur nach neueren Messungen[1]) ca. 4200°. Bei dieser Temperatur ergibt die Berechnung für die photometrische Ökonomie des schwarzen Körpers wie eines grauen Körpers den Wert 9,1 Proz. Die überraschende Übereinstimmung zwischen dem von der Berechnung unter den gemachten Annahmen geforderten und dem beobachteten Werte scheint zu beweisen, daß die Strahlung des Kraters für alle Wellenlängen gegenüber der des Bogens weit überwiegt und spricht wiederum für die Güte der angewandten Meßmethode.

Die Strahlung der Effektbogenlampe wurde gleichfalls untersucht. Als Kohlestäbe wurden Plania-Effektkohlen (45 Proz. Salzgehalt) benutzt, die einander in vertikaler Richtung gegenüberstanden. Die Versuchsanordnung wurde zunächst so gewählt, daß durch das Blendensystem nur die Strahlung des Bogens und der Kohlespitzen in 7 mm Länge zur Thermosäule gelangte. Die Übereinstimmung der Einzelmessungen untereinander war schlechter als bei den entsprechenden Messungen mit der Homogenkohle. Während der Untersuchung spitzte sich die negative Kohle sehr stark zu, und bei dem Konstanthalten von Bogenlänge und Stromstärke variierte in der Regel die Spannung, was auf Änderungen des Salzgehaltes und daher der Leitfähigkeit des Bogens zurückgeführt werden kann.

---

1) O. Lummer u. H. Kohn, l. c.

Tab. XIII enthält die erhaltenen Werte der photometrischen Ökonomie, die keine deutliche Veränderung mit der Belastung zeigt.

Tabelle XIII.

Volt	Ampere	P
38,0	4,7	0,0332
36,5	5,6	0,038
34,0	6,5	0,0331
33,5	7,6	0,0301
33,1	8,8	0,0351

Bogenlänge: 8 mm.

Tabelle XIV.

Volt	Ampere	P
41,0	5,2	0,353
39,9	6,2	0,263
39,5	7,2	0,276
37,7	8,5	0,286

Bogenlänge: 12 mm.

Die Resultate, die bei der Ausblendung des Bogens als solchem erhalten wurden, sind in Tab. XIV wiedergegeben. Die Werte sind zwar nicht konstant, doch ist auch hier die Meßgenauigkeit noch zu gering, als daß man Schlüsse auf eine kontinuierliche Änderung der photometrischen Ökonomie mit der Belastung ziehen könnte. Der hohe Absolutwert ist bemerkenswert (0,26—0,28) gegenüber 0,01—0,015 bei dem Bogen mit Homogenkohlen. Er ist fast doppelt so groß als der Maximalwert, der bei den Temperaturstrahlern erreicht wird, und übertrifft noch den bei der Quecksilberdrucklampe gemessenen Wert der photometrischen Ökonomie.

Der von dem Effektbogen erreichte Wert der photometrischen Ökonomie ist etwa so groß wie die photometrische Ökonomie des idealen Strahlers[1]) (0,301) mit der Energieverteilung des schwarzen Körpers von 4200°.

Unter der gleichen Annahme wie bei der Bogenlampe mit Homogenkohlen (vgl. p. 393) könnte der Umsetzungsfaktor dadurch gefunden werden, daß in ein und derselben beliebigen Richtung Lichtstärke und photometrische Ökonomie ermittelt werden. Da jedoch aus technischen Gründen beide Daten nie gleichzeitig gemessen werden konnten und der Lichtbogen unter denselben konstanten Bedingungen schwer zu reproduzieren war, so wurde diese Messung nicht ausgeführt. Um übrigens *streng gültige* Angaben machen zu können (vgl. p. 393), müßte

1) Nach O. Lummer u. H. Kohn ist ein idealer Strahler ein solcher, der Strahlungsenergie nur im sichtbaren Spektralbezirke emittiert.

der Wert der mittleren räumlichen Lichtstärke und der mittleren räumlichen photometrischen Ökonomie gemessen werden.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Nach dem Vorgange E. Karrers wurde ein Absorptionsfilter konstruiert, mit Hilfe dessen die photometrische Ökonomie

$$P = \frac{\text{Flächenhelligkeit}}{\text{Gesamtstrahlung}} = \frac{\int_{\lambda\,\text{viol.}}^{\lambda\,\text{rot}} s_\lambda S_\lambda \, d\lambda}{\int_0^\infty S_\lambda \, d\lambda}$$

der Lichtquellen energetisch gemessen werden konnte.

Ein Vergleich von beobachteter und berechneter photometrischer Ökonomie wurde vorgenommen für den schwarzen Körper, das blanke Platin, die Kohle- und Wolframglühlampen. Die Übereinstimmung beider Werte beim schwarzen Körper erweist die Brauchbarkeit der Methode des Absorptionsfilters; die Eislersche Annahme, daß das menschliche Auge die spektralen Helligkeiten integrierend zusammensetzt zur Gesamthelligkeit wird damit aufs neue bestätigt und die Möglichkeit einer rechnerischen Ermittlung der photometrischen Ökonomie bewiesen.

Die relativ gute Übereinstimmung von berechneten und beobachteten Werten der photometrischen Ökonomie beim Platin ist überraschend, da die Aschkinasssche Theorie, nach der die berechneten Werte gefunden wurden, streng nur für langwellige Strahlen gilt.

Aus der optischen Bestimmung der photometrischen Ökonomie wird der Begriff des mechanischen Lichtäquivalents eingehend entwickelt und seine Bedeutung als physikalische Größe einerseits, seine anthropomorphe Eigentümlichkeit anderseits näher beleuchtet. Der numerische Wert des mechanischen Lichtäquivalents wird für zwei Strahler, den schwarzen Körper und das blanke Platin, gewonnen. Es wird gezeigt, daß man mit Hilfe dieser Größe bei Kenntnis der photometrischen Ökonomie aus der mittleren räumlichen Lichtstärke die Gesamtstrahlung, aus der Gesamtstrahlung die

mittlere räumliche Lichtstärke eines Strahlers bestimmen kann. Als Beispiel wird die Berechnung der Lichtstärke der Sonne durchgeführt. Der Wert der photometrischen Ökonomie gestattet Schlüsse auf die schwarze (6750°) bzw. Platintemperatur (5900°) der Sonne.

Zur Berechnung der photometrischen Ökonomie der Kohle- und Wolframlampen müssen bestimmte Annahmen über die Strahlungseigenschaften der Glühfäden gemacht werden. Berechnete und beobachtete Werte befinden sich bei beiden Lampentypen in guter Übereinstimmung und beweisen einerseits, daß die Kohlefäden grau strahlen, daß anderseits die Aschkinasssche Theorie für die photometrische Ökonomie des Wolframs brauchbare Resultate liefert.

Bei der Behandlung der Glühlampen wird ferner der Begriff des Umsetzungsfaktors definiert und eine experimentelle Methode zu seiner Messung angegeben. Der Umsetzungsfaktor gestattet die Messung desjenigen Bruchteiles der zugeführten Energie einer Lichtquelle, der in Strahlung umgesetzt wird. Er wird für fast alle untersuchten Lichtquellen gebildet und seine Abhängigkeit von der Belastung ermittelt. Bei den Glühlampentypen ist U innerhalb der gewählten Temperaturgrenzen konstant, bei den Lampen mit Kohlefäden ist er nahezu gleich Eins.

Die Nernstlampe zeigt die Eigentümlichkeit, daß zwar die photometrische Ökonomie mit der Belastung anwächst, der Umsetzungsfaktor aber abnimmt.

Bei der Quecksilberdampflampe ist der hohe Absolutwert der photometrischen Ökonomie bemerkenswert; aus seiner Unabhängigkeit von der Belastung können unter gewissen Einschränkungen Schlüsse auf die Strahlungseigenschaften des Quecksilberdampfes gezogen werden.

Auf Grund gewisser Annahmen wird der Umsetzungsfaktor der Bogenlampe ermittelt. Wenn der Bogen allein ausgeblendet wird, so zeigt sich ein großer Unterschied der photometrischen Ökonomie bei Homogenkohlen einerseits (0,015), bei Effektkohlen anderseits (0,26—0,28). Die photometrische Ökonomie des positiven Kraters ergibt denselben Wert von $P = 0{,}09$, den die Berechnung fordert unter der Annahme, daß die Kohle grau strahlt.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Breslau im Laufe des zweiten und dritten Kriegsjahres ausgeführt.

Die Anregung zu der Arbeit verdanke ich Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. Lummer, dem ich hiermit für das ständige Interesse am Fortschreiten meiner Arbeit und die Ermöglichung der Fortsetzung meines durch die Kriegszeit erschwerten Studienganges meinen herzlichsten Dank ausspreche.

Herrn Prof. Dr. Pringsheim konnte ich noch über das Gesamtergebnis meiner Arbeit berichten. Leider war es mir nicht mehr vergönnt, ihm persönlich meinen aufrichtigen Dank für die rege Anteilnahme, die er meiner Arbeit entgegenbrachte, zu sagen, da er uns durch einen plötzlichen Tod entrissen wurde. Es bleibt mir daher nur übrig, an dieser Stelle noch einmal der Verehrung und herzlichen Dankbarkeit Ausdruck zu geben, die ich für den Verblichenen empfinde.

Herrn Prof. Dr. Schaefer bin ich für die freundliche Überlassung einiger Apparate sowie für das liebenswürdige Interesse, das er jederzeit für meine Arbeit zeigte, und gelegentliche wertvolle Ratschläge zu großem Danke verpflichtet.

Ganz besonders fühle ich mich Fräulein Dr. H. Kohn zu wärmstem Danke verpflichtet für das überaus lebhafte Interesse, durch das sie meine Arbeit während ihres ganzen Verlaufes in reichem Maße förderte.

(Eingegangen 17. Januar 1918.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

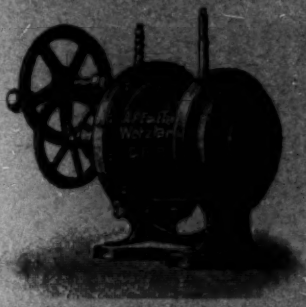
Arthur Pfeiffer, Wetzlar O

Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1890.

Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen und für wissenschaftliche Zwecke.

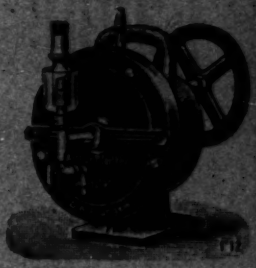
Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

System Pfeiffer, D.R.P. — System Gaede, D.R.P. angemeldet



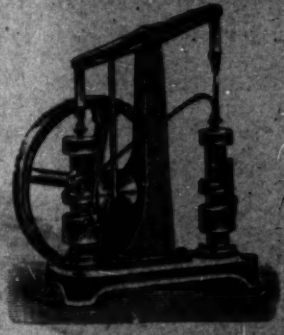
Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

Neukonstruktionen nach Angabe.



Vakuummeter n. Reiff, mit direkter Ablesung, D.R.P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen, D.R.P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D.R.P.



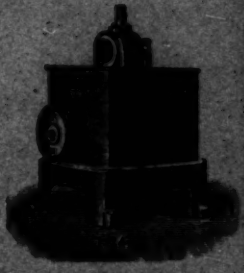
Alle Arten von Luftpumpen:

Trockene rotierende Luftpumpen,

Trockene Schieberluftpumpen,

Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

Kompressionsluftpumpen.



Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 m/m Funkenlänge

Eingetragene Fabrik-Marke

Induktoren mit Demonstrationsschaltung.

Alle Nebenapparate.

Listen auf Verlangen!

Inhalt.

		Seite
1.	Fritz Reiche. Zur Quantentheorie des Paramagnetismus . .	401
2.	Sophus Weber. Untersuchungen über die Wärmeleitfähigkeit der Gase. II	437
3.	G. Jäger. Die kinetische Theorie des osmotischen Druckes und der Raoultschen Gesetze. (Zweite Mitteilung.)	463

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleicherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

1917. № 22.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 54.

1. *Zur Quantentheorie des Paramagnetismus; von Fritz Reiche.*

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung. — § 1. Die Jacobi-Hamiltonsche Differentialgleichung des Problems. — § 2. Die Quantenbedingungen. — § 3. Die Ausführung der Phasenintegrale. — § 4. Der Wert der Energie in erster Näherung. — § 5. Zwischenbetrachtung. Die Wurzeln des kritischen Radikanden. — § 6. Fortsetzung der Zwischenbetrachtung. Spezialfälle. Der Fall zweier gleicher Wurzeln. Der Fall $v = 0$. — § 7. Behandlung des Problems nach Plancks Strukturtheorie des Phasenraumes. — § 8. Der Mittelwert der Energie in einer Phasenzelle. — § 9. Die Verteilungsfunktion. — § 10. Der Mittelwert der potentiellen Energie in einer Phasenzelle. — § 11. Die Suszeptibilität. — § 12. Diskussion des Resultates. — § 13. Vergleich mit experimentellen Messungen.

Einleitung.

Die kinetische Theorie des Paramagnetismus ist zuerst von Langevin[1]) aufgestellt worden. Auf Grund der Verteilungsgesetze der klassischen Statistik gelangte er zu dem Curieschen Gesetze, das die Suszeptibilität χ pro Mol mit der absoluten Temperatur T durch die Beziehung

$$\chi \,.\, T = \text{const.}$$

verknüpft. Bei hohen Temperaturen wurde diese Beziehung im allgemeinen bestätigt gefunden. Dagegen zeigten die im Leidener Kältelaboratorium angestellten Versuche von Kamerlingh Onnes und Oosterhuis[2]), daß das Gesetz bei tiefen Temperaturen versagte, wie alle auf Grund der klassischen Statistik abgeleiteten Gesetze. Beim Übergang zu immer tieferen Temperaturen steigt die Kurve, die χ als Funktion von T darstellt, nicht unbegrenzt an, sondern biegt um, um sich bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt

1) P. Langevin, Ann. Chim. Phys. (8) **5**. p. 70. 1905.

2) H. Kamerlingh Onnes u. E. Oosterhuis, Leiden. Comm. Nr. 129. 1912 und 132. 1913.

einem konstanten Werte zu nähern. Dieses Verhalten hat seinen Grund darin, daß auch hier, wie z. B. auf dem Gebiete der Atomwärmen, sich bei tiefen Temperaturen das Eingreifen der Quantentheorie bemerkbar macht. Es tauchte daher das Problem auf, die kinetische Theorie des Paramagnetismus auf die Basis der Quantenhypothese zu stellen.

Dieses Problem ist in der Literatur bereits mehrfach behandelt worden. Den nächstliegenden Weg versuchten Oosterhuis[1]) und Keesom[2]) zu gehen; sie ersetzten einfach in der Formel des Langevinschen Gesetzes

$$\chi = \frac{N m^2}{3 k T} \left(\begin{array}{l} N = \text{Avogadrosche Zahl} \\ m = \text{magnetisches Moment eines Dipols} \\ k = \text{Boltzmannsche Konstante} \end{array} \right)$$

den Ausdruck kT für die mittlere Energie eines Freiheitsgrades nach der klassischen Statistik durch den entsprechenden quantentheoretischen Ausdruck für die mittlere Rotationsenergie.

In ähnlicher Weise rechnet auch R. Gans[3]) in seiner letzten Arbeit über Paramagnetismus, deren Hauptleistung in der Berücksichtigung des molekularen Feldes besteht, d. h. der Wechselwirkung der magnetischen Dipole.

Eine befriedigendere Theorie des Paramagnetismus auf Grund der Quantentheorie ist in einer jüngst erschienenen Abhandlung von J. v. Weyssenhoff[4]) enthalten. Weyssenhoff berechnet zuerst nach der Planckschen Hypothese der Wirkungsquanten (der zweiten Planckschen Quantenhypothese) streng die quantentheoretisch ausgezeichneten Zustände eines rotationsfähigen magnetischen Dipols im Magnetfelde; durch Anwendung der quantenhaft verallgemeinerten kanonischen Verteilung wird dann die mittlere potentielle Energie eines Dipols und daraus das mittlere magnetische Moment aller Dipole abgeleitet, das bei nicht allzu hohen Werten des Magnetfeldes der magnetischen Feldstärke proportional wird. Der Proportionalitätsfaktor ist dann bekanntlich die Suszeptibilität χ. Die so gefundene Abhängigkeit des χ von T steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Messung.

---

1) E. Oosterhuis, Physik. Zeitschr. **14.** p. 862. 1913.
2) W. H. Keesom, Physik. Zeitschr. **15.** p. 8. 1914.
3) R. Gans, Ann. d. Phys. **50.** p. 163. 1916.
4) J. v. Weyssenhoff, Ann. d. Phys. **51.** p. 285. 1916.

Dennoch kann auch diese Theorie, vom heutigen Standpunkte aus betrachtet, nicht voll befriedigen. Weyssenhoff hat nämlich magnetische Dipole mit *festen* Drehungsachsen, d. h. mit *einem* Freiheitsgrad annehmen müssen, da zur Zeit der Abfassung seiner Abhandlung eine Quantenhypothese für mehrere Freiheitsgrade noch nicht existierte. Da wir jedoch heute dank den Arbeiten von Planck[1]), Sommerfeld[2]), Epstein[3]) und Schwarzschild[4]) eine Quantenhypothese für mehrere Freiheitsgrade besitzen, so liegt es nahe, die Rechnungen Weyssenhoffs in dem Sinne zu vervollständigen, daß man magnetische Dipole mit *freien* Drehungsachsen, also mit *zwei* Freiheitsgraden, der Bearbeitung zugrunde legt.

Diese Rechnungen sind im folgenden ausgeführt. Dabei habe ich einstweilen der Einfachheit halber von der Berücksichtigung der Wechselwirkung der Dipole abgesehen. In dieser Richtung ist daher die nachstehende Theorie verbesserungsbedürftig.

§ 1. Die Jacobi-Hamiltonsche Differentialgleichung des Problems.

Das Problem, das wir zuerst lösen müssen, lautet so: Gegeben ist ein kleiner linearer magnetischer Dipol mit dem magnetischen Moment m, der sich in einem homogenen Magnetfelde von der Stärke $\mathfrak{H}$ befindet. Der Dipol ist in seinem Schwerpunkte befestigt und, außer um seine Längsachse, frei drehbar. Gesucht sind die quantentheoretisch ausgezeichneten Dipolbewegungen. Diese sind nach Plancks erster Quantenhypothese die allein möglichen Zustände des Dipols; nach der zweiten Quantenhypothese dagegen bilden sie nur die Grenzen, die zwei benachbarte Zustandsgebiete von in sich konstanter aber verschiedener Wahrscheinlichkeit trennen. In der Aufstellung der Quantenbedingungen schließen wir uns hier an Sommerfeld und Epstein an und gehen demgemäß von der Jacobi-Hamiltonschen Differentialgleichung unseres Problems aus.

---

1) M. Planck, Verh. d. D. Phys. Ges. **17.** p. 407, 438. 1915; Ann. d. Phys. **50.** p. 385. 1916.

2) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **51.** p. 1, 125. 1916.

3) P. S. Epstein, Ann. d. Phys. **50.** p. 489. 1916; **51.** p. 168. 1916.

4) K. Schwarzschild, Berl. Akad. Ber. p. 548. 1916.

Das Trägheitsmoment des Dipols sei J. Die Lage des Dipols sei charakterisiert durch den Polarwinkel ϑ des Dipols mit der z-Achse und durch das Azimut φ, d. h. den Winkel, den die Projektion der Dipolachse auf die x-y-Ebene mit der x-Achse bildet. Das homogene Magnetfeld $\mathfrak{H}$ sei der z-Achse parallel, Dann ist bekanntlich die kinetische Energie des Dipols

$$L = \frac{J}{2}\left(\dot{\vartheta}^2 + \sin^2\vartheta \cdot \dot{\varphi}^2\right), \tag{1}$$

seine potentielle Energie

$$U = m\,\mathfrak{H}\,(1 - \cos\vartheta). \tag{2}$$

Aus (1) folgt für die den Winkeln ϑ und φ entsprechenden Impulse

$$p_\vartheta = \frac{\partial L}{\partial \dot{\vartheta}} = J\dot{\vartheta}\ ;\ p_\varphi = \frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}} = J\sin^2\vartheta \cdot \dot{\varphi}. \tag{3}$$

Führt man p_ϑ und p_φ statt $\dot{\vartheta}$ und $\dot{\varphi}$ in L ein und bildet die Gesamtenergie, so folgt:

$$W = L + U = \frac{p_\vartheta^2}{2J} + \frac{p_\varphi^2}{2J\sin^2\vartheta} + m\,\mathfrak{H}(1 - \cos\vartheta). \tag{4}$$

W ist die Energiekonstante. Um aus (4) die Jacobi-Hamiltonsche Differentialgleichung zu bilden, hat man bekanntlich zu setzen

$$p_\vartheta = \frac{\partial S}{\partial \vartheta}\ ;\ p_\varphi = \frac{\partial S}{\partial \varphi}, \tag{5}$$

wo S die „charakteristische Funktion" bezeichnet. Dann folgt sofort

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right)^2 + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\left(\frac{\partial S}{\partial \varphi}\right)^2 + 2Jm\,\mathfrak{H}\,(1 - \cos\vartheta) = 2JW. \tag{6}$$

Dies ist die Jacobi-Hamiltonsche Differentialgleichung unseres Problems. Sie läßt sich nach der Methode der Separation der Variablen leicht durch den folgenden Ansatz integrieren:

$$S = \beta \cdot \varphi + S_1(\vartheta), \tag{7}$$

wo β eine Konstante, S_1 eine Funktion von ϑ allein ist. Aus (5) und (7) folgt zuerst:

$$p_\varphi = J\sin^2\vartheta \cdot \dot{\varphi} = \beta = \text{const}. \tag{8}$$

Dies ist der Flächensatz in der x-y-Ebene; β also die Flächenkonstante. Weiterhin folgt aus (6) und (7):

$$(9)\quad p_\vartheta = \frac{d S_1}{d \vartheta} = J \dot{\vartheta} = \sqrt{2 J W - 2 J m \mathfrak{H} (1 - \cos \vartheta) - \frac{\beta^2}{\sin^2 \vartheta}}.$$

So ergibt sich als Lösung der Jacobi-Hamiltonschen Differentialgleichung:

$$(10)\quad S = \beta \varphi + \int d \vartheta \sqrt{2 J W - 2 J m \mathfrak{H} (1 - \cos \vartheta) - \frac{\beta^2}{\sin^2 \vartheta}} + \text{const.}$$

mit zwei nicht additiven Integrationskonstanten β und W. Die Gleichungen (8) und (9) sind die durch einmalige Integration der Bewegungsgleichungen gewonnenen Zwischenintegrale. Die definitiven, durch zweimalige Integration der Bewegungsgleichungen gelieferten Integrale erhält man bekanntlich folgendermaßen:

$$(11)\quad \frac{\partial S}{\partial \beta} = \gamma \quad ; \quad \frac{\partial S}{\partial W} = t - t_0,$$

wo γ und t_0 neue Konstanten sind. Das gibt:

$$(12)\quad \varphi - \beta \cdot \int \frac{d \vartheta}{\sin^2 \vartheta \sqrt{2 J W - 2 J m \mathfrak{H} (1 - \cos \vartheta) - \frac{\beta^2}{\sin^2 \vartheta}}} = \gamma,$$

$$(13)\quad J \cdot \int \frac{d \vartheta}{\sqrt{2 J W - 2 J m \mathfrak{H} (1 - \cos \vartheta) - \frac{\beta^2}{\sin^2 \vartheta}}} = t - t_0.$$

Die Gleichung (12) gibt die Bahn des Dipols, die Gleichung (13) liefert den zeitlichen Ablauf der Bewegung.

Wir brauchen — und das ist das Charakteristische dieser Methode — für das Folgende den räumlichen und zeitlichen Ablauf der Bewegung nicht näher zu kennen, sondern können sofort die Quantenbedingungen aufstellen.

§ 2. Die Quantenbedingungen.

Die Quantenbedingungen lauten nach Sommerfeld:[1])

$$(14)\quad \oint p_\vartheta \, d \vartheta = n_1 h,$$

$$(15)\quad \int_0^{2\pi} p_\varphi \, d \varphi = n_2 h,$$

[1]) A. Sommerfeld, l. c.

wo n_1 und n_2 ganze Zahlen sind und h die Plancksche Konstante bedeutet. Die Integrationsgrenzen der Phasenintegrale sind dabei so zu wählen, daß jede der beiden Koordinaten ϑ und φ den vollen Wertbereich durchläuft, den sie zur eindeutigen Bezeichnung aller Phasen des Systems zu durchlaufen hat. Daher ist in (15) nach φ von 0 bis 2π integriert. In (14) ist die nach der obigen Regel auszuführende Integration nach ϑ durch den Kreis am Integral angedeutet. Sie erstreckt sich von dem kleinsten Werte $\vartheta_{\min}$ bis zum größten $\vartheta_{\max}$ und zurück. Dabei sind, wie bekannt, $\vartheta_{\min}$ und $\vartheta_{\max}$ diejenigen zwischen 0 und π liegenden Werte von ϑ, für die $\dot{\vartheta} = 0$ ist, für die also der Radikand in (9) verschwindet. Setzen wir abkürzend

$$J m \mathfrak{H} = a \tag{16}$$

und führen die neue Variable

$$\cos \vartheta = x \tag{17}$$

ein, so schreibt sich bei Umkehrung des Vorzeichens und der Integrationsrichtung die Quantenbedingung (14) wie folgt:

$$\oint \frac{dx}{1-x^2} \cdot \sqrt{2 J W (1-x^2) - 2 a (1-x)(1-x^2) - \beta^2} = n_1 h. \tag{18}$$

Die Integration ist hier zu erstrecken von $x = x_1$ bis $x = x_2 (> x_1)$ und zurück, wenn x_1 und x_2 die zwischen -1 und $+1$ gelegenen Nullstellen des Radikanden bezeichnen. Dabei ist das Vorzeichen der Wurzel beim Hinweg positiv, beim Rückweg negativ zu nehmen. Wir werden in § 5, wo wir diese Frage genauer untersuchen, sehen, daß der Radikand in unserem Falle drei reelle, im allgemeinen voneinander verschiedene Nullstellen besitzt, von denen zwei, $x = x_1$ und $x = x_2$ zwischen -1 und $+1$ liegen, während die dritte $x = x_3$ im Negativen jenseits von -1 liegt. Diese letzte Nullstelle rückt für $\mathfrak{H} = 0$, d. h. $a = 0$ ins negativ Unendliche. Die drei Nullstellen sind Verzweigungsstellen der Wurzel in (18); zu ihnen tritt als vierte Verzweigungsstelle der Punkt $x = \infty$ hinzu.

Wir werden in Anlehnung an Sommerfeld[1]) die Integration in der komplexen x-Ebene ausführen. Der Integrationsweg ist dann ein positiver Umlauf um den Verzweigungsschnitt zwischen x_1 und x_2 im oberen Blatte der Riemannschen

1) Vgl. A. Sommerfeld, Physik. Zeitschr. 17. p. 491. 1916.

Fläche unserer Quadratwurzel. Das Integral in (18) wird daher ein vollständiges elliptisches Integral.

§ 3. Die Ausführung der Phasenintegrale.

Das Phasenintegral (15) läßt sich sofort ausführen, da $p_\varphi = \beta$ nach (8) konstant ist. Es liefert:

$$2\pi p_\varphi = 2\pi\beta = n_2 h . \tag{19}$$

Es ist hier zu beachten, daß β, und damit n_2, positive und negative Werte annehmen kann, je nach der Richtung, in der die Dipolachse das Magnetfeld umläuft. Da hier durch das Vorhandensein des Magnetfeldes eine Vorzugsrichtung festgelegt ist, so sind die beiden Quantenzustände, die einem positiven und einem negativen Wert von β mit gleichem absoluten Betrage entsprechen, als verschiedene Zustände zu bewerten. Dies ist für das Folgende von Bedeutung. Über die Werte, die n_1 annehmen kann, werden wir sogleich Näheres erfahren.

Das Phasenintegral (18), das wir abkürzend mit P bezeichnen, brauchen wir nicht in Strenge zu berechnen. Vielmehr genügt es für alle Fälle der Praxis, die Berechnung in der Weise auszuführen, daß wir die Wurzel nach Potenzen von a entwickeln und bei Gliedern der Ordnung a abbrechen. Es kommt dies, wie wir sehen werden, darauf hinaus, daß

$$\mathfrak{H} \ll \frac{h^2}{8\pi^2 J m} \tag{20}$$

eine Beziehung, die für nicht allzu starke Magnetfelder erfüllt ist. Es wird dann

$$\left\{\begin{aligned} &P = \oint \frac{dx}{1-x^2}\cdot\sqrt{2JW(1-x^2)-2\alpha(1-x)(1-x^2)-\beta^2} = P_1 - \alpha\cdot P_2 , \\ &\text{wo} \qquad P_1 = \oint \frac{dx}{1-x^2}\sqrt{2JW(1-x^2)-\beta^2} , \\ &\qquad\quad P_2 = \oint dx\,\frac{1-x}{\sqrt{2JW(1-x^2)-\beta^2}} . \end{aligned}\right. \tag{21}$$

Der Integrationsweg in der komplexen x-Ebene umläuft die beiden Verzweigungspunkte x_1 und x_2 der *unverkürzten* Wurzel in positivem Sinne. Die beiden Verzweigungsstellen x_1' und x_2' der *verkürzten* Wurzel $\sqrt{2JW(1-x^2)-\beta^2}$ sind von x_1 und x_2 etwas verschieden. Wir nehmen den Integrationsumlauf so,

daß auch x_1' und x_2' mitumfaßt werden. Dann ist der Integrationsweg in P_1 und P_2 ein Umlauf um die Verzweigungsstellen der verkürzten Wurzel.

Wir deformieren jetzt unseren Integrationsweg zu einem Umlauf um die singulären Stellen des Integranden. Dies geschieht im einzelnen folgendermaßen. Wir setzen abkürzend

$$1 - \frac{\beta^2}{2JW} = \varrho^2, \tag{22}$$

und behandeln zuerst P_1, das sich folgendermaßen schreiben läßt:

$$P_1 = \sqrt{2JW} \oint \frac{dx}{1-x^2} \sqrt{\varrho^2 - x^2}\,. \tag{23}$$

Die Verzweigungsstellen der Wurzel sind $x = \pm\varrho$ (vgl. Fig. 1). Die Pole des Integranden, die der deformierte Integrationsweg im *negativen* Sinne umläuft, sind die Stellen $x = \pm 1$ und $x = \infty$. Zwischen $-\varrho$ und $+\varrho$ führen wir den Ver-

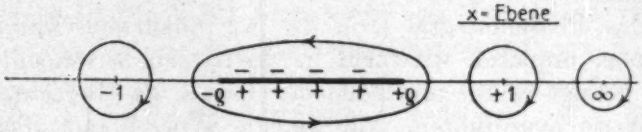


Fig. 1.

zweigungsschnitt und unterscheiden ein positives und ein negatives Ufer. Da man vom positiven Ufer nach den Punkten $+1$ und ∞ durch einen positiven Halbumlauf um den Verzweigungspunkt $+\varrho$ gelangt, so hat die Wurzel in der Umgebung der Stellen $+1$ und ∞ *positiv imaginäre* Werte, da der positive Halbumlauf den Faktor

$$e^{+i\frac{\pi}{2}} = +i$$

mit sich bringt. Analog hat die Wurzel in der Umgebung von (-1) *negativ imaginäre* Werte. Es wird dann:

$$P_1 = -2\pi i \cdot \sqrt{2JW}\,(R_{+1} + R_{-1} + R_\infty), \tag{24}$$

wo R_{+1}, R_{-1} und R_∞ die Residuen an den Stellen $+1$, -1, ∞ sind. Das Residuum bei $+1$ ist

$$R_{+1} = -\left(\frac{\sqrt{\varrho^2 - x^2}}{1+x}\right)_{x=+1} = -\frac{\sqrt{\varrho^2 - 1}}{2},$$

oder nach der obigen Festsetzung über das Vorzeichen der Wurzel

$$R_{+1} = -\frac{i\,|\sqrt{1-\varrho^2}\,|}{2} = -\frac{1}{2}\,i\,\frac{|\beta|}{\sqrt{2JW}}\,. \tag{25}$$

Analog ist das Residuum bei (-1):

$$R_{-1} = \left(\frac{\sqrt{\varrho^2 - x^2}}{1-x}\right)_{x=-1} = \frac{\sqrt{\varrho^2-1}}{2} = \frac{-i\,|\sqrt{1-\varrho^2}\,|}{2} = R_{+1}\,. \tag{26}$$

Um das Residuum bei ∞ zu finden, setzt man

$$x = \frac{1}{y}\,;$$

dann wird der Integrand

$$\frac{dy}{y(1-y^2)}\sqrt{\varrho^2 y^2 - 1} = \frac{1}{y}\sqrt{-1}\cdot\frac{\sqrt{1-\varrho^2 y^2}}{1-y^2}$$
$$= \frac{1}{y}\left\{\sqrt{-1} + (y^2) + \ldots\right\}.$$

Daher ist nach der Festsetzung über das Wurzelvorzeichen

$$R_\infty = +\,i\,. \tag{27}$$

Aus (24), (25), (26) und (27) folgt:

$$P_1 = 2\pi\left(\sqrt{2JW} - |\beta|\right). \tag{28}$$

Die Berechnung von P_2 verläuft ähnlich. Zunächst ist

$$P_2 = \frac{1}{\sqrt{2JW}}\oint\frac{dx\,(1-x)}{\sqrt{\varrho^2 - x^2}}\,. \tag{29}$$

Hier haben wir nur den Pol $x = \infty$, der im negativen Sinne umlaufen wird. Das Residuum dort ist $(+\,\mathrm{i})$; daher folgt

$$P_2 = \frac{2\pi}{\sqrt{2JW}}\,. \tag{30}$$

Aus (21), (28) und (30) ergibt sich

$$P = 2\pi\left(\sqrt{2JW} - |\beta|\right) - \frac{2\pi\alpha}{\sqrt{2JW}}\,. \tag{31}$$

Die erste Quantenbedingung lautet also

$$2\pi\left(\sqrt{2JW} - |\beta|\right) - \frac{2\pi\alpha}{\sqrt{2JW}} = n_1 h\,. \tag{32}$$

Um zu erkennen, was für Werte n_1 annehmen kann, gehen wir zum Grenzfall eines verschwindend kleinen Magnetfeldes

über. In diesem Falle sind die Grenzwinkel $\vartheta_{\min} = \bar{\vartheta}$ und $\vartheta_{\max} = \pi - \bar{\vartheta}$ nach (9) gegeben durch

$$0 \leqq \sin\bar{\vartheta} = \frac{|\beta|}{\sqrt{2JW}} \leqq 1 \,. \tag{33}$$

Aus (19) und (32) folgt aber dann:

$$\sin\bar{\vartheta} = \frac{|\beta|}{\sqrt{2JW}} = \frac{|n_2|}{n_1 + |n_2|} \,. \tag{34}$$

Daher nach (33) und (34):

$$n_1 \geqq 0 \tag{35}$$

n_1 ist also stets positiv oder Null, n_2 dagegen kann positiv, Null oder negativ sein. Dieses Ergebnis ändert sich nicht, wenn man das auf der linken Seite von (32) stehende, mit a multiplizierte, kleine Korrektionsglied mitberücksichtigt.

§ 4. Der Wert der Energie in erster Näherung.

Um den Wert der Energie W in erster Näherung (d. h. bis auf Glieder der Ordnung a) zu berechnen, bestimmen wir zuerst den Wert von W für $a = 0$. Aus (32) folgt unter Benutzung von (19)

$$\sqrt{2JW_{a=0}} = \frac{n_1 + |n_2|}{2\pi} \cdot h, \tag{36}$$

also

$$W_{a=0} = \frac{(n_1 + |n_2|)^2 h^2}{8\pi^2 J} \,, \tag{37}$$

ein bekanntes Resultat. Für positive und negative Werte der Zahl n_2 von gleichem absolutem Betrage hat, wie natürlich, $W_{a=0}$ denselben Wert. Den Wert von W in erster Näherung findet man dann, indem man den Wert (36) in das mit a multiplizierte Glied in (32) einsetzt; dann folgt:

$$\sqrt{2JW} = \frac{n_1 + |n_2|}{2\pi} \cdot h + \frac{2\pi a}{(n_1 + |n_2|)h} \tag{38}$$

und daraus:

$$W = \frac{(n_1 + |n_2|)^2 h^2}{8\pi^2 J} + \frac{a}{J} = \frac{(n_1 + |n_2|)^2 h^2}{8\pi^2 J} + m\mathfrak{H} \,. \tag{39}$$

Auch in dieser ersten Näherung haben also zwei Bewegungen in entgegengesetzter Richtung um das Magnetfeld, mit gleichem absolutem Betrage des äquatorialen Impulsmomentes β dieselbe Energie.

Wenn n_1 und n_2 beide gleich Null sind, so verliert die Formel (39) ihre Gültigkeit. Es folgt dann, wie wir sehen werden, daß $x_1 = x_2 = +1$ und damit $W = 0$ wird. Es ist also

$$W_{\substack{n_1=0\\n_2=0}} = 0 \,. \tag{40}$$

§ 5. Zwischenbetrachtung. Die Wurzeln des kritischen Radikanden.

Der kritische Radikand, dessen Wurzeln das Integrationsgebiet des ersten Phasenintegrals bestimmen, ist nach (18):

$$F(x) = 2JW(1-x^2) - 2\alpha(1-x)(1-x^2) - \beta^2 \,. \tag{41}$$

Wir setzen

$$\frac{F(x)}{2\alpha} = G(x); \quad \frac{JW}{\alpha} - 1 = u; \quad \frac{\beta^2}{2\alpha} = v \geqq 0 \,. \tag{42}$$

Dann wird

$$G(x) = (1-x^2)(u+x) - v \,. \tag{43}$$

Es wird daher

$$\begin{cases} G(-\infty) = (-x^3)_{-\infty} = +\infty \,, \\ G(-1) = G(+1) = -v \leqq 0 \,, \\ G(+\infty) = -\infty \,. \end{cases} \tag{44}$$

Daraus folgt, *daß zwischen* (-1) *und* $(-\infty)$ *eine Wurzel von* $G(x)$ *und damit auch von* $F(x)$ *liegt.* Es ist dies x_3. Aus (4) und (43) folgt, daß

$$G(x) = \frac{p_\vartheta^2 \sin^2\vartheta}{2\alpha} \,. \tag{45}$$

Aus der physikalischen Bedeutung der rechtsstehenden Größen ergibt sich, daß $G(x)$ zwischen $x = -1$ und $x = +1$ nicht *nur negative* Werte haben kann. Da nun $G(-1)$ und $G(+1)$ nach (44) im allgemeinen negativ sind (wenn v von Null verschieden ist), *so müssen zwischen* (-1) *und* $(+1)$ *noch zwei Wurzeln von* $G(x)$ *liegen.* Dies sind x_1 und x_2. Der Verlauf von $G(x)$ ist also etwa der aus Fig. 2 ersichtliche.

Wir gehen noch etwas näher auf die Lage des Maximums und Minimums von $G(x)$ ein. Aus (43) folgt:

$$\begin{cases} G'(x) = 1 - 2xu - 3x^2 \,, \\ G''(x) = -2u - 6x \,. \end{cases} \tag{46}$$

Daraus ergibt sich das Resultat: Es liegt bei

$$(47)\quad \begin{cases} x_{\max} = \frac{1}{3}\left(\sqrt{u^2+3}-u\right) & \text{das Maximum von } G(x), \\ \text{bei} \\ x_{\min} = -\frac{1}{3}\left(\sqrt{u^2+3}+u\right) & \text{das Minimum von } G(x). \end{cases}$$

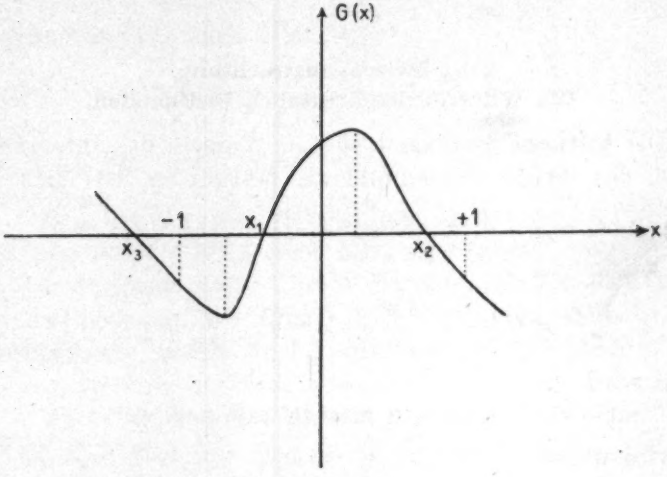


Fig. 2.

Das Maximum liegt also zwischen Null und $+1$, das Minimum zwischen $(-\infty)$ und $(-\frac{1}{3})$. Ferner ergibt sich:

$$(48)\quad \begin{cases} G(x_{\max}) = -v + \chi(u)\,, \\ \text{wo} \\ \chi(u) = \frac{2}{3}u - \frac{2}{27}u^3 + \frac{2}{9}\sqrt{u^2+3} + \frac{2}{27}u^2\sqrt{u^2+3}\,. \end{cases}$$

Aus (45) und der physikalischen Bedeutung der rechts dort stehenden Größen folgt: Es muß sein

$$(49)\qquad G(x_{\max}) \geqq 0\,,$$

also nach (48):

$$(50)\qquad v \gtrless \chi(u)\,.$$

Aus

$$\chi(-1) = 0$$

und

$$\chi'(u) = \tfrac{2}{3} + \tfrac{2}{9}u\left(\sqrt{u^2+3}-u\right) > 0$$

folgt, daß stets

$$(51)\qquad \chi(u) \geqq 0\,.$$

Ist daher $u = -1$, also $W = 0$, und daher $\chi(u) = 0$, so muß $v = 0$ sein. Analog findet man für die Stelle des Minimums

$$(52)\quad \begin{cases} G(x_{\min}) = -v + \psi(u), \\ \text{wo} \\ \psi(u) = \frac{2}{3}u - \frac{2}{27}u^3 - \frac{2}{27}u^2\sqrt{u^2+3} - \frac{2}{9}\sqrt{u^2+3}\,. \end{cases}$$

Da, wie man leicht erkennt, das Maximum von $\psi(u)$ an der Stelle $u = +1$ liegt und den Wert Null hat, so ist allgemein

$$(53)\quad \psi(u) \gtreqless 0$$

und daher

$$(54)\quad G(x_{\min}) \gtreqless 0\,.$$

§ 6. Fortsetzung der Zwischenbetrachtung. Spezialfälle. Der Fall zweier gleicher Wurzeln; der Fall $v = 0$.

Unter bestimmten Bedingungen fallen zwei Wurzeln zusammen. Dabei sind folgende beiden Fälle möglich:

I. $x_1 = x_3$.

In diesem Falle liegen die beiden gleichen Wurzeln $x_1 = x_3$ an der Stelle des Minimums von $G(x)$. Es ist also:

$$(55)\quad \begin{cases} x_1 = x_3 = -\frac{1}{3}\left(u + \sqrt{u^2+3}\right), \\ x_2 = \frac{2}{3}\sqrt{u^2+3} - \frac{u}{3}\,. \end{cases}$$

Da hier aber $G(x_{\min}) = 0$ ist, so folgt aus (52) und (53)

$$(56)\quad v = \psi(u) \gtreqless 0\,.$$

Hier ist nur das Gleichheitszeichen möglich, da v stets $\geqq 0$ ist. Nun ist aber $\psi(u) = 0$ nur für $u = +1$. Daher ist erstens

$$(57)\quad v = 0$$

und zweitens

$$(58)\quad \begin{cases} x_1 = x_3 = -1\,, \\ x_2 = +1\,. \end{cases}$$

Die Lage der Wurzeln ist aus Fig. 3 ersichtlich.

II. $x_1 = x_2$.

In diesem Falle liegen die beiden gleichen Wurzeln $x_1 = x_2$ an der Stelle des Maximums von $G(x)$. Es ist also

$$(59)\qquad \begin{cases} x_1 = x_2 = \frac{1}{3}\left(\sqrt{u^3+3} - u\right), \\ x_3 = -\frac{2}{3}\sqrt{u^2+3} - \frac{u}{3}. \end{cases}$$

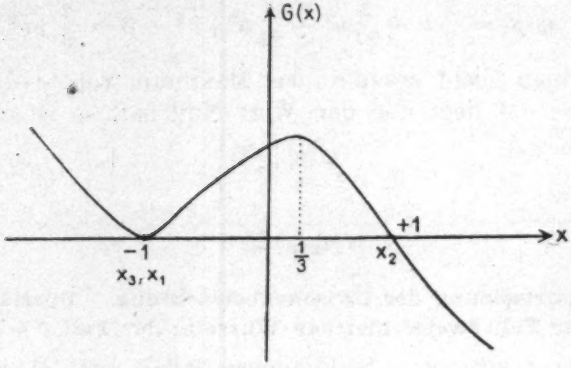


Fig. 3.

Da hier $G(x_{max}) = 0$ ist, so folgt aus (48) und (51):

$$(60)\qquad v = \chi(u) \gtrless 0 .$$

Ist auch noch $v = 0$, so ist $\chi(u) = 0$, also $u = -1$, d. h. $W = 0$. In diesem Falle werden $x_1 = x_2 = +1$, $x_3 = -1$. Es ist dies der am Ende von § 4 genannte Spezialfall $n_1 = n_2 = 0$. Denn $n_1 = 0$ tritt ein, wenn der Integrationsbereich des ersten Phasenintegrals sich auf Null zusammenzieht, wenn also $x_1 = x_2$ wird; $n_2 = 0$ bedeutet nach (19) $\beta = 0$, d. h. nach (42) $v = 0$. Somit ist Gleichung (40) erwiesen.

Spezialfall $\beta = 0$.

Wenn $\beta = 0$, so ist $v = 0$ und daher

$$(61)\qquad G(x) = (1 - x^2)(u + x) .$$

In diesem Falle liegen die drei Wurzeln bei $(+1)$, (-1) und $(-u)$. Es sind also drei Fälle zu unterscheiden:

1. $u > 1$; d. h. $\frac{JW}{\alpha} > 2$.

Dann sind

$$(62)\qquad \begin{cases} x_1 = -1, \\ x_2 = +1, \\ x_3 = -u. \end{cases}$$

$$2. \quad u < 1 \quad ; \quad \text{d. h.} \quad \frac{JW}{\alpha} < 2 ,$$

dann sind

$$(63) \qquad \begin{cases} x_1 = -u , \\ x_2 = +1 , \\ x_3 = -1 . \end{cases}$$

$$3. \quad u = 1 \quad ; \quad \text{d. h.} \quad \frac{JW}{\alpha} = 2 ,$$

dann sind

$$(64) \qquad x_1 = x_3 = -1 \quad ; \quad x_2 = +1 .$$

Ein Zusammenrücken von x_1 und x_2 kann, wie man sieht, nur im Unterfall 2) eintreten. Dann muß $u = -1$, d. h. $W = 0$ sein. Der Unterfall 3) deckt sich mit dem in diesem Paragraphen behandelten Fall I.

§ 7. Behandlung des Problems nach Plancks Strukturtheorie des Phasenraumes.[1])

Es seien die Hyperflächen g und g' die beiden unserem Problem entsprechenden Scharen von Grenzflächen im Phasenraum, die dem Phasenraum die Zellstruktur verleihen. Dann ist das Element des Phasenraumes

$$(65) \qquad dG = \int_{g}^{g+dg} \int \int_{g'}^{g'+dg'} dp_\vartheta \, dp_\varphi \, d\vartheta \, d\varphi .$$

Man führe die Integration nach φ (von Null bis 2π) aus, und führe neben ϑ die Variable W statt p_ϑ ein. Schreibt man noch β an Stelle von p_φ, so wird

$$dG = 2\pi \, d\beta \cdot dW \int \frac{d\vartheta}{\frac{\partial W}{\partial p_\vartheta}} ,$$

oder nach (4):

$$dG = 2\pi \, d\beta \cdot dW \cdot J \cdot \oint \frac{d\vartheta}{\sqrt{2JW - 2\alpha(1 - \cos\vartheta) - \frac{\beta^2}{\sin^2\vartheta}}} ,$$

wo die Integration nach ϑ von $\vartheta_{\min}$ nach $\vartheta_{\max}$ und zurück zu erstrecken ist. Endlich kann man schreiben:

$$dG = 2\pi \, d\beta \cdot dW \cdot \frac{d}{dW} \left[\oint d\vartheta \sqrt{2JW - 2\alpha(1 - \cos\vartheta) - \frac{\beta^2}{\sin^2\vartheta}} \right]$$

1) **M. Planck**, l. c.

oder:

$$(66)\quad dG = d(2\pi\beta)\cdot d\left[\oint d\vartheta \sqrt{2JW - 2\alpha(1-\cos\vartheta) - \frac{\beta^2}{\sin^2\vartheta}}\right].$$

Es liegt daher nahe, zu setzen:

$$(67)\quad \begin{cases} g = \oint d\vartheta \sqrt{2JW - 2\alpha(1-\cos\vartheta) - \frac{\beta^2}{\sin^2\vartheta}} = P, \\ g' = 2\pi\beta. \end{cases}$$

Dann wird

$$(68)\quad dG = dg \,.\, dg' \,.$$

Daß dies die richtige Zerlegung des Phasenelementes ist, erkennt man, wie folgt. Zunächst suche man die singulären Grenzflächen des Phasenraumes. Diese ergeben sich aus den Bedingungen $x_1 = x_2$ einerseits, entsprechend einer Rotation des Dipols längs eines Kreiskegels $\vartheta = \text{const.}$, andererseits aus $\beta = 0$, entsprechend einer Bewegung des Dipols in einer Ebene $\varphi = \text{const.}$ Für die erste Bewegung ist $g = 0$, für die zweite $g' = 0$, wie es sein muß. Wir beschränken jetzt die Bewegungsfreiheiten und setzen

$$\underline{\text{I.}\quad g' = 0,\ \text{d. h.}\ \beta = 0\,.}$$

Dann haben wir ein System von einem Freiheitsgrad vor uns, und die Energie W ist daher die einzige, den Zustand charakterisierende Größe. Es wird also das Element des Phasenraumes:

$$dg = \iint_{W}^{W+dW} dp_\vartheta\, d\vartheta = dW \int \frac{d\vartheta}{\frac{\partial W}{\partial p_\vartheta}}$$

$$= J\,dW \oint \frac{d\vartheta}{\sqrt{2JW - 2\alpha(1-\cos\vartheta)}}$$

oder:

$$(69)\quad dg = d\left[\oint d\vartheta \sqrt{2JW - 2\alpha(1-\cos\vartheta)}\right].$$

Die Integration nach ϑ ist dabei wieder von $\vartheta_{\min}$ nach $\vartheta_{\max}$ und zurück zu erstrecken. Die aus (69) folgende Gleichung

$$(70)\quad g = \oint d\vartheta \sqrt{2JW - 2\alpha(1-\cos\vartheta)}$$

ist mit (67) identisch, wenn man dort $\beta = 0$ setzt.

Aus den Betrachtungen des § 6 erkennt man, daß bei der Durchführung des vorliegenden Spezialfalles drei Fälle zu unterscheiden sind, je nachdem $u \gtreqless 1$. Ist

$$1.\quad u > 1\ ,\quad \text{d. h.}\quad \frac{J\,W}{\alpha} > 2\ ,$$

so sind die Grenzen des Integrals (70) (entsprechend $x_1 = -1$ und $x_2 = +1$) $\vartheta_{\min} = 0$ und $\vartheta_{\max} = \pi$. Die Bewegung des Dipols ist in diesem Falle, wie man leicht erkennt, die eines dauernd in derselben Richtung herumschwingenden Pendels.

$$2.\quad u < 1\ ,\quad \text{d. h.}\quad \frac{J\,W}{\alpha} < 2\ .$$

Dann sind die Grenzen des Integrals (70) (entsprechend $x_1 = -u$, $x_2 = +1$) $\vartheta_{\min} = 0$ und $\vartheta_{\max} = \arccos(-u)$. Die Bewegung des Dipols ist in diesem Falle die des periodisch hin und her schwingenden Pendels.

$$3.\quad u = 1\ ,\quad \text{d. h.}\quad \frac{J\,W}{\alpha} = 2\ .$$

Dann sind die Grenzen des Integrals (70) (entsprechend $x_1 = -1$, $x_2 = +1$) $\vartheta_{\min} = 0$, $\vartheta_{\max} = \pi$. Die Bewegung des Dipols ist aperiodisch; ausgehend von der Lage $\vartheta = 0$ würde er die äußerste Lage $\vartheta = \pi$ erst nach unendlich langer Zeit mit unendlich kleiner Geschwindigkeit erreichen und dort im labilen Gleichgewichte liegen bleiben.

$$\text{II.}\quad g = 0\ ,\quad \text{d. h.}\quad x_1 = x_2\ ,\quad \vartheta_{\min} = \vartheta_{\max}\ .$$

In diesem Falle ist also $\vartheta = \text{const.}$, der Dipol bewegt sich auf einem Kreiskegel um die Richtung des Magnetfeldes (Präzession). Hier wird

$$W = \frac{\beta^2}{2\,J \sin^2\vartheta} + m\,\mathfrak{H}(1 - \cos\vartheta)\ ,$$

und daher das Element des Phasenraumes

$$(71)\qquad dg' = \int_{W}^{W+dW}\!\!\int dp_\varphi\, d\varphi = \int_{\beta}^{\beta+d\beta}\!\!\int d\beta\, d\varphi = 2\pi\, d\beta\ ,$$

in Übereinstimmung mit (67). Die durch (67) und (68) gegebene Einteilung des Phasenraumes erfüllt also alle erforderlichen Bedingungen. Die quantentheoretisch ausgezeichneten Grenzflächen sind daher

(72) $$g = n_1 h$$

in Übereinstimmung mit (18) und

(73) $$g' = n_2 h$$

in Übereinstimmung mit (9).

§ 8. Der Mittelwert der Energie in einer Phasenzelle.

Unser nächstes Ziel ist die Ermittlung der Verteilungsfunktion, d. h. desjenigen statistischen Gesetzes, das die Verteilung der Dipole auf die verschiedenen Zellen des Phasenraumes regelt. Wir stellen uns dabei auf den Boden der zweiten Planckschen Theorie, nach der nicht nur die quantentheoretisch ausgewählten Zustände, sondern alle Zustände im Phasenraume möglich sind. Die Grenzflächenscharen g und g' trennen nach dieser Auffassung Gebiete verschiedener Zustandswahrscheinlichkeit; innerhalb einer Phasenzelle dagegen ist die Wahrscheinlichkeit konstant.

Um die Verteilungsfunktion in diesem Falle aufzustellen, braucht man bekanntlich[1]) den Mittelwert der Energie in einer beliebigen Phasenzelle.

Wir betrachten die Phasenzelle, die von den Grenzflächen $g = n_1 h$, $g = (n_1 + 1) h$ einerseits, von $g' = n_2 h$, $g' = (n_2 + 1) h$ andererseits begrenzt wird, und nennen sie abkürzend die Phasenzelle:

$$\begin{pmatrix} n_1 & \cdots & n_1 + 1 \\ n_2 & & n_2 + 1 \end{pmatrix}.$$

Dabei wollen wir erst einmal n_2 positiv annehmen und die Zelle eine positive Phasenzelle nennen. Dann ist der gesuchte Mittelwert von W in der genannten positiven Zelle

(74) $$\left[\bar{W}\right]_{n_2}^{n_1+1,\,n_2+1} = \frac{\int_{n_1 h}^{(n_1+1)h}\int_{n_2 h}^{(n_2+1)h} W\,dg\,dg'}{\int_{n_1 h}^{(n_1+1)h}\int_{n_2 h}^{(n_2+1)h} dg\,dg'} = \frac{1}{h^2}\int_{n_1 h}^{(n_1+1)h}\int_{n_2 h}^{(n_2+1)h} W\,dg\,dg'.$$

Nach (67) und (31) ist nun

(75) $$\begin{cases} g = 2\pi\left(\sqrt{2JW} - |\beta|\right) - \dfrac{2\pi\alpha}{\sqrt{2JW}}, \\ g' = 2\pi\beta, \end{cases}$$

1) Vgl. M. Planck, l. c.

woraus sich, bis zu Gliedern erster Ordnung in α,

$$W = \frac{(g + |g'|)^2}{8\pi^2 J} + \frac{\alpha}{J} \tag{76}$$

ergibt. Da in der positiven Phasenzelle $\beta \geqq 0$, d. h. $g' \geqq 0$, so kann man auch schreiben

$$W = \frac{(g + g')^2}{8\pi^2 J} + \frac{\alpha}{J} \cdot \tag{76a}$$

Setzt man diesen Wert in (74) ein, so folgt

$$\left[\bar{W}\right]_{n_2}^{n_1+1,\,n_2+1} = \frac{h^2}{8\pi^2 J}\left[(n_1 + n_2 + 1)^2 + \frac{1}{6}\right] + \frac{\alpha}{J} \cdot \tag{77a}$$

Jeder positiven Zelle entspricht in der $g = g'$-Ebene (vgl. Fig. 4) eine zur g-Achse symmetrisch liegende negative Zelle,

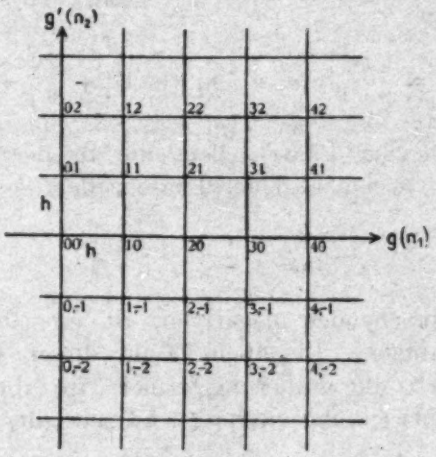


Fig. 4.

die wir die „entsprechende negative Zelle" nennen. Der positiven Zelle

$$\begin{pmatrix} n_1 & \cdots & n_1 + 1 \\ n_2 & & n_2 + 1 \end{pmatrix}$$

entspricht die negative Zelle

$$\begin{pmatrix} n_1 & \cdots & n_1 + 1 \\ n_2 - 1 & & n_2 \end{pmatrix},$$

bei der jetzt $n_2 < 0$. In diesem Falle ist $g' < 0$ und daher nach (76)

$$W = \frac{(g - g')^2}{2\pi^2 J} + \frac{a}{J} . \tag{76b}$$

Also

$$\left\{ \begin{aligned} \left[\bar{W} \right]_{n_2 - 1}^{n_1 + 1 \; n_2} &= \frac{1}{h^2} \int_{n_1 h}^{(n_1+1)h} \int_{(n_2-1)h}^{n_2 h} W \, dg \, dg' \\ &= \frac{h^2}{8\pi^2 J} \left[(n_1 - n_2 + 1)^2 + \frac{1}{6} \right] + \frac{a}{J} . \end{aligned} \right. \tag{77b}$$

Die Resultate in (77a) und (77b) können wir so zusammenfassen: In der positiven Zelle

$$\begin{pmatrix} n_1 & \cdots & n_1 + 1 \\ n_2 & & n_2 + 1 \end{pmatrix}$$

und der entsprechenden negativen hat W *denselben* Mittelwert, und zwar

$$\bar{W}_{n_1 n_2} = \frac{h^2}{8\pi^2 J} \left[(n_1 + |n_2| + 1)^2 + \frac{1}{6} \right] + \frac{a}{J} . \tag{78}$$

Betreffs der beiden Phasenzellen, die in der $g = g'$-Ebene am Nullpunkte liegen, also der Phasenzelle

$$\begin{pmatrix} 0 & \cdots & 1 \\ 0 & & 1 \end{pmatrix}$$

und der entsprechenden negativen, ist eine besondere Bemerkung anzufügen. In einem Teile dieser beiden Zellen verliert nämlich die Näherungsformel (76) ihre Gültigkeit, da sie ihrer Entwicklung entsprechend nur gilt, solange

$$g + |g'| \gg 2\pi \sqrt{2a} . \tag{79}$$

Nach (20) ist aber $2\pi\sqrt{2a} \ll h$; wenn man also a hinreichend klein wählt, so sind die Teilgebiete der beiden Zellen, in denen (76) ihre Gültigkeit verliert, nur kleine Teile der ganzen Zellen. Man kann dann leicht zeigen, daß man nur einen Fehler höherer Ordnung (a^2) begeht, wenn man die Formel (76) bei der Integration über die ganze Zelle als richtig annimmt.

§ 9. Die Verteilungsfunktion.

Dem Vorgange von Planck[1]) gemäß setzen wir die Verteilungsfunktion in der durch die Quantentheorie geforderten verallgemeinerten kanonischen Form an, wie folgt: Es ist die Wahrscheinlichkeit $w_{n_1 n_2}$ dafür, daß sich ein Dipol in der positiven Phasenzelle

$$\begin{pmatrix} n_1 & \cdots & n_1+1 \\ n_2 & \cdots & n_2+1 \end{pmatrix}$$

oder in der entsprechenden negativen befindet, gegeben durch

$$w_{n_1 n_2} = \frac{p_{n_1 n_2} \cdot \varepsilon^{-\frac{W_{n_1 n_2}}{kT}}}{\sum\sum p_{n_1 n_2} \cdot \varepsilon^{-\frac{\bar{W}_{n_1 n_2}}{kT}}} \cdot \tag{80}$$

Hier bedeuten k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur; $\bar{W}_{n_1 n_2}$ ist die mittlere Energie der Dipole in der positiven Zelle

$$\begin{pmatrix} n_1 & \cdots & n_1+1 \\ n_2 & \cdots & n_2+1 \end{pmatrix}$$

oder in der entsprechenden negativen. Die $p_{n_1 n_2}$ sind die sogenannten „Gewichte" der einzelnen Phasenzellen, die wir nach Planck so definieren: Es sei $G_{n_1 n_2}$ die Größe der Phasenzelle

$$\begin{pmatrix} n_1 & \cdots & n_1+1 \\ n_2 & \cdots & n_2+1 \end{pmatrix}.$$

Dann ist

$$p_{n_1 n_2} = \frac{G_{n_1 n_2}}{G_{00}} \cdot \tag{81}$$

In unserem Falle ist $G_{n_1 n_2} = G_{00} = h^2$, daher:

$$p_{n_1 n_2} = 1 \, . \tag{82}$$

Die Summe im Nenner von (80) ist über alle positiven und negativen Phasenzellen zu erstrecken, also über alle n_1 von 0 bis ∞, über alle n_2 von $-\infty$ bis $+\infty$. Jeder positiven Zelle entspricht eine negative. Der Fall $n_2 = 0$ nimmt hierbei keine Sonderstellung ein, denn auch jeder positiven, der g-Achse anliegenden Zelle entspricht eine symmetrisch liegende, der g-Achse anliegende negative Zelle.

Aus (78), (80) und (82) folgt

---

1) M. Planck, Verh. d. D. Phys. Ges. 17. p. 407, 438. 1915.

$$(83)\quad \begin{cases} w_{n_1 n_2} = \dfrac{e^{-\sigma(n_1 + |n_2| + 1)^2}}{2S}, \\ \text{wo} \\ \sigma = \dfrac{h^2}{8\pi^2 J k T} \\ \text{und} \\ S = \sum_0^\infty \sum_0^\infty e^{-\sigma(n_1 + n_2 + 1)^2} = \sum_{n=1}^\infty n\, e^{-\sigma n^2} \end{cases}$$

Anmerkung: Legt man die erste Plancksche Theorie zugrunde, nach der die gequantelten Zustände die einzig möglichen sind, so folgt nach (39) für die Verteilungsfunktion

$$w'_{n_1 n_2} = \frac{e^{-\sigma(n_1 + |n_2|)^2}}{S'}.$$

Dabei ist

$$S' = \sum\sum e^{-\sigma(n_1 + |n_2|)^2}.$$

Diese Summe ist aber nicht über alle Phasenzellen zu erstrecken, sondern über die einzelnen, diskreten Quantenzustände, d. h. über die Eckpunkte der Zellen in der $g = g'$-Ebene. In diesem Falle nehmen alle die Eckpunkte auf der g-Achse, für die also $n_2 = 0$ ist, eine Sonderstellung in, insofern sie nur einmal vorkommen, während sonst jedem positiven Eckpunkte ein symmetrischer negativer entspricht. Daher wird hier

$$S' = \sum_0^\infty (2n + 1)\, e^{-\sigma n^2}.$$

§ 10. Der Mittelwert der potentiellen Energie in seiner Phasenzelle.

Die potentielle Energie ist nach (2) und (16)

$$(84)\quad U = \frac{\alpha}{J}(1 - \cos\vartheta).$$

Der Mittelwert von U in der positiven Zelle

$$\begin{pmatrix} n_1 & \cdots & n_1 + 1 \\ n_2 & & n_2 + 1 \end{pmatrix}$$

ist dann

$$(85)\quad \left[\bar{U}\right]_{n_2}^{n_1+1}{}_{n_2+1} = \frac{\alpha}{Jh^3}\int\int\int\int dp_\vartheta\, dp_\varphi\, d\vartheta\, d\varphi\,(1 - \cos\vartheta),$$

wo die Integration über die genannte Phasenzelle zu erstrecken ist. Es wird

$$
(86)\quad \left\{\begin{aligned}
\Big[\bar{U}\Big]_{n_2}^{n_1+1} &= \frac{2\pi\alpha}{Jh^2}\int_{\beta=\frac{n_2 h}{2\pi}}^{\beta=\frac{(n_2+1)h}{2\pi}} d\beta \;\frac{\iint_{g=n_1 h}^{g=(n_1+1)h}(1-\cos\vartheta)\,dp_\phi\,d\vartheta}{2\pi\beta=g'=\text{const};\ g=n_1 h}\\
&= \frac{2\pi\alpha}{Jh^2}\int_{\beta=\frac{n_2 h}{2\pi}}^{\beta=\frac{(n_2+1)h}{2\pi}} d\beta \;\frac{\oint_{g=n_1 h}^{g=(n_1+1)h}(1-\cos\vartheta)\,p_\phi\,d\vartheta}{g=n_1 h}\\
&= \frac{\alpha}{Jh^2}\int_{g'=n_2 h}^{g'=(n_2+1)h} dg'\cdot\frac{M}{g=n_1 h},
\end{aligned}\right.
$$

wo

$$
(87)\quad \left\{\begin{aligned}
M &= \oint d\vartheta\,(1-\cos\vartheta)\,p_\phi\\
&= \oint d\vartheta\,(1-\cos\vartheta)\sqrt{2JW-2\alpha(1-\cos\vartheta)-\frac{\beta^2}{\sin^2\vartheta}}\,.
\end{aligned}\right.
$$

Die Integration in M ist ebenso zu führen wie die im ersten Phasenintegral. Wir setzen auch hier $x=\cos\vartheta$; dann schreibt sich bei Umkehrung des Vorzeichens und der Integrationsrichtung M wie folgt:

$$
(88)\quad M=\oint\frac{dx}{1+x}\sqrt{2JW(1-x^2)-2\alpha(1-x)(1-x^2)-\beta^2}\,.
$$

Die Integration in der komplexen x-Ebene ist auch hier ein positiver Umlauf um den Verzweigungsschnitt zwischen x_1 und x_2 im oberen Blatte der Riemannschen Fläche. Wir entwickeln wie im § 3 nach Potenzen von α und brechen beim Gliede erster Ordnung ab. Dann wird

$$
(89)\quad \left\{\begin{aligned}
&M=M_1-\alpha\cdot M_2,\\
&\text{wo}\\
&M_1=\oint\frac{dx}{1+x}\sqrt{2JW(1-x^2)-\beta^2},\\
&M_2=\oint\frac{dx\,(1-x)^2}{\sqrt{2JW(1-x^2)-\beta^2}}\,.
\end{aligned}\right.
$$

Auch hier nehmen wir den Integrationsumlauf so, daß die Verzweigungsstellen x_1' und x_2' der verkürzten Wurzel mitumfaßt werden, und deformieren den Integrationsweg zu

Umläufen um die singulären Stellen des Integranden. Durch Benutzung des Cauchyschen Residuensatzes folgt dann auf analogem Wege wie im § 3:

$$(90)\qquad \begin{cases} M_1 = 2\pi\left(\sqrt{2JW} - |\beta|\right), \\ M_2 = \frac{\pi}{\sqrt{2JW}}\left(3 - \frac{\beta^2}{2JW}\right), \end{cases}$$

also

$$(91)\qquad M = 2\pi\left(\sqrt{2JW} - |\beta|\right) - \frac{\alpha\pi}{\sqrt{2JW}}\left(3 - \frac{\beta^2}{2JW}\right).$$

In der positiven Zelle können wir dabei $|\beta|$ durch β ersetzen. Wir führen jetzt g und g' in den Ausdruck von M ein. Aus (75) folgt, wenn wir hier $|g'|$ durch g' ersetzen:

$$(92)\qquad \begin{cases} \sqrt{2JW} = \frac{g+g'}{2\pi} + \frac{2\pi\alpha}{g+g'}, \\ 2JW = \frac{(g+g')^2}{4\pi^2} + 2\alpha, \\ \beta = \frac{g'}{2\pi}. \end{cases}$$

Setzt man diese Werte in (91) ein, so folgt:

$$(93)\qquad M = g - 2\alpha\pi^2\frac{2gg' + g^2}{(g+g')^3}.$$

Wir schreiben (86) in der Form:

$$(94)\qquad \left[\bar{U}\right]_{n_1}^{n_1+1}{}_{n_2}^{n_2+1} = \frac{\alpha}{Jh^3}\cdot\int_{\substack{g=n_1 h\\ n_2 h}}^{\substack{g=(n_1+1)h\\ (n_2+1)h}} M\,dg'$$

und berechnen zuerst

$$(95)\qquad \int_{n_2 h}^{(n_2+1)h} M\,dg' = gh - 2\alpha\pi^2\{2g\cdot J_1 + g^2\cdot J_2\}.$$

Dabei sind

$$J_2 = \int_{n_2 h}^{(n_2+1)h}\frac{dg'}{(g+g')^3} = \frac{1}{2h^2}\left[\frac{1}{\left(\frac{g}{h}+n_2\right)^2} - \frac{1}{\left(\frac{g}{h}+n_2+1\right)^2}\right],$$

$$J_1 = \int_{n_2 h}^{(n_2+1)h} \frac{g'\,dg'}{(g+g')^3} = \frac{1}{2h}\left[\frac{n_2}{\left(\frac{g}{h}+n_2\right)^2} - \frac{n_2+1}{\left(\frac{g}{h}+n_2+1\right)^2}\right] + \frac{1}{2h}\left[\frac{1}{\frac{g}{h}+n_2} - \frac{1}{\frac{g}{h}+n_2+1}\right].$$

Setzt man diese Ausdrücke in (95) ein und bildet

$$\int_{g=n_1 h}^{g=(n_1+1)h} M\,dg',$$

so folgt:

$$\left[\bar{U}\right]_{n_2}^{n_2+1}{}_{n_1}^{n_1+1} = \frac{\alpha}{Jh^2}\Bigg\{h^2 - 2\alpha\pi^2$$

$$\Bigg[(n_1+1)\left[\frac{n_2}{(n_1+n_2+1)^3} - \frac{n_2+1}{(n_1+n_2+2)^3}\right] + (n_1+1)\left[\frac{1}{n_1+n_2+1} - \frac{1}{n_1+n_2+2}\right]$$

$$+ \frac{(n_1+1)^2}{2}\left[\frac{1}{(n_1+n_2+1)^3} - \frac{1}{(n_1+n_2+2)^3}\right] - n_1\left[\frac{n_2}{(n_1+n_2)^3} - \frac{n_2+1}{(n_1+n_1+1)^3}\right]$$

$$- n_1\left[\frac{1}{n_1+n_2} - \frac{1}{n_1+n_2+1}\right] - \frac{n_1^2}{2}\left[\frac{1}{(n_1+n_2)^3} - \frac{1}{(n_1+n_2+1)^3}\right]\Bigg\}.$$

Wir schreiben dies folgendermaßen:

$$(96)\quad \begin{cases} \left[\bar{U}\right]_{n_2}^{n_2+1}{}_{n_1}^{n_1+1} = \dfrac{\alpha}{J} - \dfrac{2\pi^2\alpha^2}{Jh^2}\cdot f(n_1, n_2), \\ \text{wo} \\ f(n_1,n_2) = \dfrac{(n_1+1)^2}{2}\left[\dfrac{1}{(n_1+n_2+1)^3} - \dfrac{1}{(n_1+n_2+2)^3}\right] \\ \qquad - \dfrac{n_1^2}{2}\left[\dfrac{1}{(n_1+n_2)^3} - \dfrac{1}{(n_1+n_2+1)^3}\right] \\ \quad + (n_1+1)(n_2+1)\left[\dfrac{1}{(n_1+n_2+1)^3} - \dfrac{1}{(n_1+n_2+2)^3}\right] \\ \qquad - n_1 n_2\left[\dfrac{1}{(n_1+n_2)^2} - \dfrac{1}{(n_1+n_2+1)^2}\right] \\ \quad + (n_1+1)\left[\dfrac{1}{n_1+n_2+1} - \dfrac{1}{n_1+n_2+2}\right] \\ \qquad - n_1\left[\dfrac{1}{n_1+n_2} - \dfrac{1}{n_1+n_2+1}\right] - \dfrac{1}{(n_1+n_2+1)^2}. \end{cases}$$

Eine analoge Rechnung zeigt, daß in der entsprechenden negativen Zelle U denselben Mittelwert hat, so daß man sagen kann: In der positiven Zelle

$$\begin{pmatrix} n_1 & \cdots & n_1+1 \\ n_2 & & n_2+1 \end{pmatrix}$$

und der entsprechenden negativen hat U den Mittelwert

$$\bar{U}_{n_1 n_2} = \frac{\alpha}{J} - \frac{2\pi^2\alpha^2}{Jh^2} \cdot f(n_1, |n_2|). \tag{97}$$

Ein besonderer Umstand tritt ein für die beiden Zellen am Nullpunkt, d. h. für die positive Zelle

$$\begin{pmatrix} 0 & \cdots & 1 \\ 0 & & 1 \end{pmatrix}$$

und die entsprechende negative. Hier wird nämlich nach (86)

$$\left[\bar{U}\right]_0^1{}_0^1 = \frac{\alpha}{Jh^2} \cdot \int_0^h dg' \left[M_{g=h} - M_{g=0}\right]. \tag{98}$$

Nun ist nach (93)

$$M_{g=0} = 0. \tag{99}$$

Diese Beziehung ist, nach (93), für $g' = 0$ nicht mehr evident, wegen des Null werdenden Ausdruckes $(g+g')^3$ im Nenner des zweiten Gliedes. Es ist jedoch zu bedenken, daß infolge der Potenzentwicklung nach α die Formeln (91) und (93) — ebenso wie die Formeln für die Energie in (92) — ihre Gültigkeit in der Nähe des Punktes $g = g' = 0$ verlieren. Aus der Definition von M in (87) und (88) folgt dagegen, daß für $g = g' = 0$ (wenn also die Verzweigungspunkte x_1 und x_2 nach $+1$ zusammenrücken) $M = 0$ wird. Die Gleichung (99) bleibt also auch für $g' = 0$ gültig, und es wird

$$\left[\bar{U}\right]_0^1{}_0^1 = \frac{\alpha}{Jh^2} \cdot \int_0^h M_{g=h}\, dg' = \frac{\alpha}{Jh^2} \int_0^h dg' \left\{h - 2\pi^2\alpha \frac{h^2 + 2hg'}{(h+g')^3}\right\}$$

oder

$$\left[\bar{U}\right]_0^1{}_0^1 = \frac{\alpha}{J} - \frac{5}{4}\frac{\pi^2\alpha^2}{Jh^2}. \tag{100}$$

Derselbe Wert gilt in der entsprechenden negativen Zelle. Daher kann man zusammenfassend sagen: In der positiven Zelle

$$\begin{pmatrix} n_1 & \cdots & n_1+1 \\ n_2 & & n_2+1 \end{pmatrix}$$

und der entsprechenden negativen Zelle hat U den Mittelwert

$$\bar{U}_{n_1 n_2} = \frac{\alpha}{J} - \frac{2\pi^2\alpha^2}{Jh^2} \cdot f(n_1, |n_2|) , \tag{101}$$

für die beiden Zellen am Nullpunkte gilt

$$\bar{U}_{00} = \frac{\alpha}{J} - \frac{5\pi^2\alpha^2}{4Jh^2} . \tag{101a}$$

Aus (84), (101) und (101a) folgt sofort für den Mittelwert von $\cos\vartheta$ in einer Phasenzelle

$$\begin{cases} \overline{\cos\vartheta}_{n_1 n_2} = \frac{2\pi^2\alpha}{h^2} \cdot f(n_1, |n_2|) , \\ \overline{\cos\vartheta}_{00} = \frac{5\pi^2\alpha}{4h^2} . \end{cases} \tag{102}$$

§ 11. Die Suszeptibilität.

Nachdem wir in (102) den Mittelwert von $\cos\vartheta$ in einer Phasenzelle berechnet haben, können wir sofort den Mittelwert von $\cos\vartheta$ im ganzen Phasenraume hinschreiben. Es folgt

$$\overline{\cos\vartheta} = \sum\sum \overline{\cos\vartheta}_{n_1 n_2} \cdot w_{n_1 n_2} , \tag{103}$$

wo $w_{n_1 n_2}$ die durch (83) gegebene Verteilungsfunktion darstellt, und die Summation über den ganzen Phasenraum zu erstrecken ist, also zweimal nach n_1 und n_2 von 0 bis ∞.

Betrachten wir jetzt ein Grammolekül der Substanz mit N Dipolen (N = Avogadrosche Zahl), so ist das mittlere resultierende magnetische Moment aller Dipole in Richtung des äußeren Feldes:

$$\overline{\mathfrak{M}} = N m \overline{\cos\vartheta}$$

und daher die Suszeptibilität pro Grammolekül

$$\chi = \frac{\overline{\mathfrak{M}}}{\mathfrak{H}} = \frac{N m \overline{\cos\vartheta}}{\mathfrak{H}} . \tag{104}$$

Aus (83), (102), (103) und (104) folgt unter Beachtung von (16):

$$\chi = \frac{2\pi^2 m^2 N J}{h^2 S} \left\{ \frac{5}{8} e^{-\delta} + \sum_0^\infty{}' \sum_0^\infty e^{-\sigma(n_1+n_2+1)^2} \cdot f(n_1, n_2) \right\} . \tag{105}$$

σ und die Summe S sind dabei durch (83), $f(n_1, n_2)$ durch (96) definiert. Der Strich zwischen den Summen bedeutet, daß das Glied mit $n_1 = n_2 = 0$ auszulassen ist. Denkt man

sich den Ausdruck von $f(n_1, n_2)$ eingesetzt, so zerfällt die Doppelsumme in 13 einzelne Doppelsummen, die man leicht in einfache Summen verwandelt:

$$(106)\quad \left\{ \begin{aligned} \sum{}' \sum e^{-\sigma(n_1+n_2+1)^2} \cdot f(n_1 n_2) = {} & S_1 - S_2 - S_3 - S_4 + S_5 - S_6 - S_7 \\ & + S_8 + S_9 - S_{10} - S_{11} + S_{12} - S_{13} . \end{aligned} \right.$$

Dabei sind:

$$S_1 = \frac{1}{2}\sum_0^\infty{}' \sum_0^\infty (n_1+1)^2 \cdot \frac{e^{-\sigma(n_1+n_2+1)^2}}{(n_1+n_2+1)^2} = \frac{1}{2}\sum_{n=2}^{\infty} (1^2+2^2+3^2+\cdots+n^2)\frac{e^{-\sigma n^2}}{n^2},$$

oder:

$$(107a)\quad \left\{ \begin{aligned} S_1 &= \frac{1}{12}\sum_2^\infty \frac{(n+1)(2n+1)}{n} \cdot e^{-\sigma n^2}, \\ S_2 &= \frac{1}{2}\sum_0^\infty{}' \sum_0^\infty (n_1+1)^2 \frac{e^{-\sigma(n_1+n_2+1)^2}}{(n_1+n_2+2)^2} = \frac{1}{12}\sum_2^\infty \frac{n(2n+1)}{n+1} \cdot e^{-\sigma n^2}, \\ S_3 &= \frac{1}{2}\sum_0^\infty{}' \sum_0^\infty n_1{}^2 \frac{e^{-\sigma(n_1+n_2+1)^2}}{(n_1+n_2)^2} = \frac{1}{12}\sum_2^\infty \frac{n(2n-1)}{n-1} \cdot e^{-\sigma n^2}, \\ S_4 &= \frac{1}{2}\sum_0^\infty{}' \sum_0^\infty n_1{}^2 \frac{e^{-\sigma(n_1+n_2+1)^2}}{(n_1+n_2+1)^2} = \frac{1}{12}\sum_2^\infty \frac{(n-1)(2n-1)}{n} \cdot e^{-\sigma n^2}. \end{aligned} \right.$$

$$S_5 = \sum_0^\infty{}' \sum_0^\infty (n_1+1)(n_2+1) \frac{e^{-\sigma(n_1+n_2+1)^2}}{(n_1+n_2+1)^2} = \sum_2^\infty \frac{e^{-\sigma n^2}}{n^2} \cdot \Big\{ n \cdot 1 + (n-1) \cdot 2 + \cdots + 2(n-1) + 1 \cdot n \Big\} .$$

Die geschweifte Klammer hat den Wert:

$$\Big\{ \cdots \Big\} = \sum_{\mathfrak{a}=0}^{n-1} (\mathfrak{a}+1)(n-\mathfrak{a}) = n\sum_0^{n-1}(\mathfrak{a}+1) - \sum_0^{n-1}\mathfrak{a}^2 - \sum_0^{n-1}\mathfrak{a},$$

$$= n\frac{n(n+1)}{2} - \frac{1}{6}(2n-1)\cdot n(n-1) - \frac{(n-1)n}{2} = \frac{1}{6}n(n+1)(n+2).$$

Daher:

$$(107b)\quad \left\{ \begin{aligned} S_6 &= \frac{1}{6}\sum_2^\infty \frac{(n+1)(n+2)}{n} \cdot e^{-\sigma n^2}, \\ S_6 &= \sum_0^\infty{}' \sum_0^\infty (n_1+1)(n_2+1) \frac{e^{-\sigma(n_1+n_2+1)^2}}{(n_1+n_2+2)^2} = \frac{1}{6}\sum_2^\infty \frac{n(n+2)}{n+1} \cdot e^{-\sigma n^2}, \\ S_7 &= \sum_0^\infty{}' \sum_0^\infty n_1 n_2 \frac{e^{-\sigma(n_1+n_2+1)^2}}{(n_1+n_2)^2} = \frac{1}{6}\sum_2^\infty \frac{n(n-2)}{n-1} \cdot e^{-\sigma n^2}, \\ S_8 &= \sum_0^\infty{}' \sum_0^\infty n_1 n_2 \frac{e^{-\sigma(n_1+n_2+1)^2}}{(n_1+n_2+1)^2} = \frac{1}{6}\sum_2^\infty \frac{(n-1)(n-2)}{n} \cdot e^{-\sigma n^2}. \end{aligned} \right.$$

$$(107c)\quad \begin{cases} S_0 = \sum_0^\infty{}' \sum_0^\infty (n_1+1)\dfrac{e^{-\sigma(n_1+n_2+1)^2}}{n_1+n_2+1} = \dfrac{1}{2}\sum_2^\infty (n+1)\,e^{-\sigma n^2}, \\ S_{10} = \sum_0^\infty{}' \sum_0^\infty (n_1+1)\dfrac{e^{-\sigma(n_1+n_2+1)^2}}{n_1+n_2+2} = \dfrac{1}{2}\sum_2^\infty n\,e^{-\sigma n^2}, \\ S_{11} = \sum_0^\infty{}' \sum_0^\infty n_1\dfrac{e^{-\sigma(n_1+n_2+1)^2}}{n_1+n_2} = \dfrac{1}{2}\sum_2^\infty n\,e^{-\sigma n^2}, \\ S_{12} = \sum_0^\infty{}' \sum_0^\infty n_1\dfrac{e^{-\sigma(n_1+n_2+1)^2}}{n_1+n_2+1} = \dfrac{1}{2}\sum_2^\infty (n-1)\,e^{-\sigma n^2}. \end{cases}$$

$$(107d)\quad S_{13} = \sum_0^\infty{}' \sum_0^\infty \frac{e^{-\sigma(n_1+n_2+1)^2}}{(n_1+n_2+1)^2} = \sum_2^\infty \frac{e^{-\sigma n^2}}{n}.$$

Setzt man die Werte aller dieser Summen aus (107a) bis (107d) in (106) ein, so folgt nach kurzer Rechnung:

$$(108)\quad \begin{cases} \sum_0^\infty{}' \sum_0^\infty e^{-\sigma(n_1+n_2+1)^2}\cdot f(n_1\,n_2) = \dfrac{1}{6}\sum_2^\infty \dfrac{e^{-\sigma n^2}}{(n-1)\,n\,(n+1)}, \\ \qquad\qquad = \dfrac{1}{6}\sum_2^\infty \dfrac{e^{-\sigma n^2}}{n\,(n^2-1)}, \end{cases}$$

aus (105) und (108) folgt das definitive Resultat:

$$(109)\quad \boxed{\begin{aligned} &\chi = \frac{5\,\pi^2\,m^2\,J\,N}{4\,h^2}\cdot\frac{e^{-\sigma}+\frac{4}{15}S_0}{S}, \\ &\text{wo} \\ &S_0 = \sum_2^\infty \frac{e^{-\sigma n^2}}{n\,(n^2-1)}\quad;\quad S = \sum_1^\infty n\,e^{-\sigma n^2}. \end{aligned}}$$

§ 12. Diskussion des Resultates.

Wir betrachten zuerst zwei Spezialfälle.

I. *Tiefe Temperaturen.*

Für tiefe Temperaturen ist $\sigma \gg 1$. In diesem Falle kann man die Reihen S_0 und S nach wenigen Gliedern abbrechen. In erster Näherung wird

$$(110)\quad \begin{cases} \chi = \chi_0\left(1-\dfrac{88}{45}e^{-3\sigma}\right), \\ \text{wo} \\ \chi_0 = \chi_{T=0} = \dfrac{5\,\pi^2\,m^2\,J\,N}{4\,h^2}. \end{cases}$$

χ_0 ist der Grenzwert der Suszeptibilität für $\lim T = 0$.

II. *Hohe Temperaturen.*

Wir leiten erst den Grenzwert $\lim_{T=\infty} \chi$ ab. Es ist

$$\lim_{\sigma=0} S_0 = \sum_{2}^{\infty} \frac{1}{n\,(n^2-1)} = \frac{1}{4}\,. \tag{111}$$

Beweis:

$$\sum_{2}^{\infty}\left(\frac{1}{n}-\frac{1}{n+1}\right)=\frac{1}{2}\,,$$

$$\sum_{2}^{\infty}\left(\frac{1}{n-1}-\frac{1}{n}\right)=1\,.$$

Subtrahiert man die erste Gleichung von der zweiten, so folgt

$$\frac{1}{2}=\sum_{2}^{\infty}\left(\frac{1}{n-1}+\frac{1}{n+1}-\frac{2}{n}\right)=2\sum_{2}^{\infty}\frac{1}{n\,(n^2-1)}=2\,S_0\,.$$

Daher

$$S_0=\frac{1}{4}\,,$$

wie zu beweisen war.

Um $\lim_{\sigma=0} S$ zu berechnen, ersetzen wir die Summe durch ein Integral. Es wird

$$\lim_{\sigma=0} S=\int_{0}^{\infty} n\,e^{-\sigma n^2}\,dn=\frac{1}{2\,\sigma}\,. \tag{112}$$

Aus (109), (111) und (112) folgt:

$$\lim_{T=\infty}\chi=\frac{5\,\pi^2\,m^2\,J\,N}{4\,h^2}\cdot\frac{\frac{16}{15}}{\frac{1}{2\,\sigma}}\,,$$

oder wenn man den Wert von σ aus (83) einsetzt:

$$\lim_{T=\infty}\chi=\chi_\infty=\frac{N\,m^2}{3\,k\,T}\,. \tag{113}$$

Dies ist die Langevinsche Formel, die sich als Grenzfall für sehr hohe Temperaturen ergibt. Aus (110) und (113) folgt noch die Beziehung

$$\chi_\infty=\frac{32}{15}\,\chi_0\cdot\sigma\,. \tag{114}$$

Um χ noch eine Näherung weiter zu erhalten, bilden wir den Ausdruck

$$\frac{d^2 S_0}{d\,\sigma^2}+\frac{d\,S_0}{d\,\sigma}=\sum_{2}^{\infty} n\,e^{-n^2\sigma}=S-e^{-\sigma}\,. \tag{115}$$

Nach (112) ist also in erster Näherung:

$$\frac{d^2 S_0}{d\sigma^2} + \frac{d S_0}{d\sigma} \sim \frac{1}{2\sigma},$$

daher unter Berücksichtigung von (111)

$$S_0 \sim \frac{1}{4} + \frac{1}{2}\sigma \cdot \lg \sigma . \tag{116}$$

Für S bleibt die Näherung (112) bestehen, da das nächstfolgende Glied erst von der Ordnung (σ) ist. Daher ergibt sich aus (109), (110), (112), (114), (116):

$$\chi = \chi_\infty \left(1 + \frac{1}{8}\sigma \lg \sigma\right). \tag{117}$$

Da σ hier $\ll 1$, so ist $\sigma \lg \sigma < 0$ und daher $\chi < \chi_\infty$.

III. *Allgemeiner Fall.*

Wir schreiben (109) in der Form:

$$\frac{\chi}{\chi_0} = \frac{e^{-\sigma} + \frac{4}{15} S_0}{S} = \frac{\text{Zähler}}{\text{Nenner}},$$

und entwickeln, indem wir abkürzend

$$e^{-\sigma} = x \tag{118}$$

setzen, den Zähler und den Nenner nach Potenzen von x. Dann folgt nach kleiner Rechnung die zur numerischen Berechnung geeignete Formel:

$$\frac{\chi}{\chi_0} = \frac{f(x)}{g(x)},$$

wo

$$\begin{aligned} f(x) &= 1 + \frac{2}{45}x^3 + \frac{1}{90}x^8 + \frac{1}{225}x^{15} + \frac{1}{450}x^{24} + \frac{2}{1575}x^{35} \\ &\quad + \frac{1}{1260}x^{48} + \frac{1}{1890}x^{63} + \frac{1}{2700}x^{80} + \frac{2}{7425}x^{99} \\ &\quad + \frac{1}{4950}x^{120} + \frac{1}{6435}x^{143} + \frac{1}{8190}x^{168} + \ldots, \\ g(x) &= 1 + 2x^3 + 3x^8 + 4x^{15} + 5x^{24} + 6x^{35} + 7x^{48} \\ &\quad + 8x^{63} + 9x^{80} + 10x^{99} + \ldots . \end{aligned} \tag{119}$$

Die folgende Tabelle gibt in der 4. Spalte die nach Formel (119) berechneten Werte von χ/χ_0 als Funktion von σ oder $1/\sigma$. Die 3. und 5. Spalte, auf deren Bedeutung wir noch zurückkommen, zeigen

$$\lg\left(\frac{\chi}{\chi_0}\right) \quad \text{als Funktion von} \quad \lg\left(\frac{1}{\sigma}\right).$$

In der letzten Spalte ist noch χ/χ_∞ eingetragen, berechnet aus (114) und (119).

Tabelle 1.

σ	$\frac{1}{\sigma}$	$\lg\left(\frac{1}{\sigma}\right)$	$\frac{\chi}{\chi_0}$	$\lg\left(\frac{\chi}{\chi_0}\right)$	$\frac{\chi}{\chi_\infty}$
1,8	0,56	−0,252	0,991	−0,004	0,258
1,5	0,67	−0,174	0,979	−0,009	0,306
1,2	0,83	−0,081	0,949	−0,023	0,370
1,0	1,0	0,000	0,910	−0,041	0,427
0,9	1,11	0,045	0,883	−0,054	0,460
0,8	1,25	0,097	0,847	−0,072	0,496
0,7	1,43	0,155	0,800	−0,097	0,536
0,6	1,67	0,223	0,743	−0,129	0,580
0,5	2,0	0,301	0,672	−0,173	0,630
0,4	2,5	0,398	0,585	−0,233	0,685
0,3	3,33	0,522	0,478	−0,321	0,747
0,2	5,0	0,699	0,348	−0,458	0,816
0,15	6,67	0,824	0,273	−0,563	0,854
0,12	8,33	0,921	0,225	−0,648	0,879
0,10	10	1,000	0,1912	−0,719	0,896
0,09	11,11	1,046	0,1736	−0,760	0,904
0,08	12,5	1,097	0,1561	−0,807	0,915
0,07	14,29	1,155	0,1378	−0,861	0,923
0,06	16,67	1,222	0,1195	−0,922	0,934
0,05	20	1,301	0,1006	−0,997	0,943
0,04	25	1,398	0,0808	−1,093	0,947
0,03	33,33	1,523	0,0614	−1,212	0,959
0,02	50	1,699	0,0414	−1,383	0,971
0,015	66,67	1,824	0,0313	−1,505	0,978
0,010	100	2,000	0,0210	−1,678	0,985
0,008	125	2,097	0,0169	−1,773	0,988
0,005	200	2,301	0,0106	−1,976	0,992
0,002	500	2,699	0,0043	−2,371	0,996
0,001	1000	3,000	0,0021	−2,672	0,997

Die beiden Figg. 5 und 6 zeigen χ/χ_0 als Funktion von $1/\sigma$, d. h. im wesentlichen als Funktion von T. Fig. 7 gibt

$$\lg\left(\frac{\chi}{\chi_0}\right) \quad \text{als Funktion von} \quad \lg\left(\frac{1}{\sigma}\right).$$

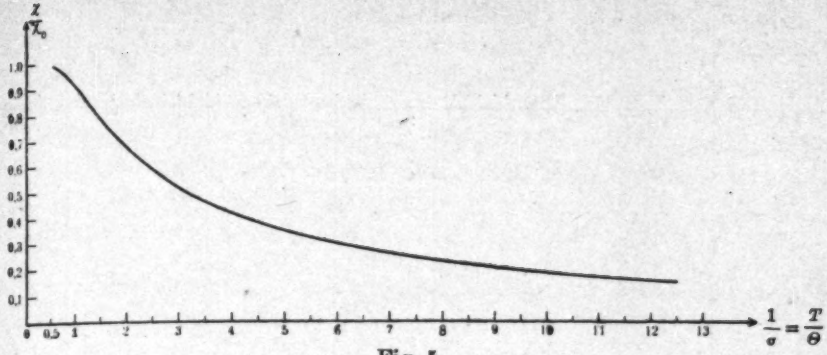


Fig. 5.

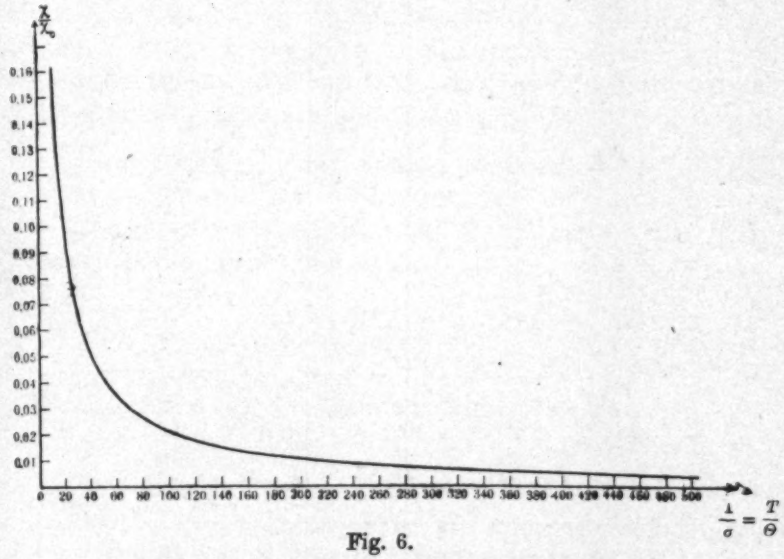


Fig. 6.

§ 13. Vergleich mit experimentellen Messungen.

Um die Theorie an der Erfahrung zu prüfen, wurden die von Kamerlingh Onnes und Oosterhuis ausgeführten Messungen von χ als Funktion von T an wasserfreiem und kristallisiertem Mangansulfat, an wasserfreiem Ferrisulfat und kristallisiertem Ferrosulfat benutzt. Man verfährt dabei praktisch so: Man trage die vorliegenden Messungen bilogarithmisch auf, d. h. $\lg \chi$ als Funktion von $\lg T$. Andererseits gibt Fig. 7 die theoretische Kurve

$\lg\left(\frac{\chi}{\chi_0}\right)$ als Funktion von $\lg\left(\frac{1}{\sigma}\right)$.

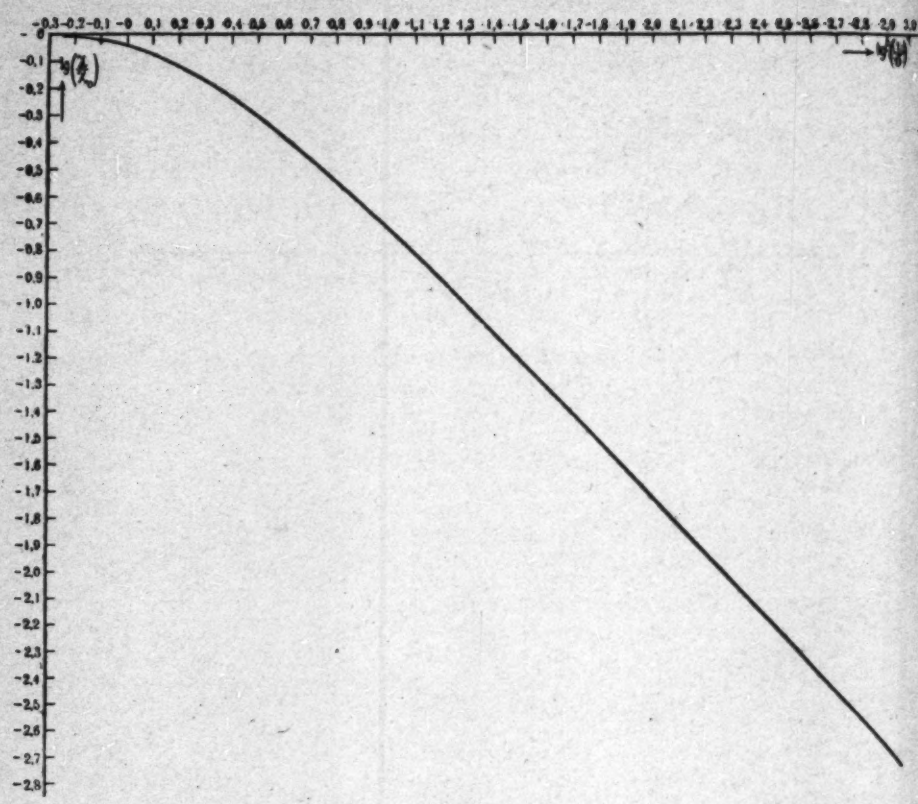


Fig. 7.

Setzt man

$$(120)\quad \begin{cases} \text{wo also} & \frac{1}{\sigma} = \frac{T}{\Theta}\,, \\ & \Theta = \frac{h^2}{8\pi^2 J k}\,, \end{cases}$$

so hat man jetzt die theoretische Kurve in der Form:

$\lg\left(\frac{\chi}{\chi_0}\right)$ als Funktion von $\lg\left(\frac{T}{\Theta}\right)$.

Bringt man mit dieser theoretischen Kurve die experimentelle

Kurve lg χ als Funktion von lg T möglichst gut zur Deckung, so ergeben sich daraus die beiden Konstanten der Formel, χ_0 und Θ. Kennt man diese, so läßt sich nach (120) für jedes T die Größe σ, und daher nach (118) und (119) χ als Funktion von T berechnen. Aus χ_0 und Θ folgen ferner, wenn die Avogadrosche Zahl N und die beiden Konstanten h und k bekannt sind, das Trägheitsmoment J und das magnetische Moment des molekularen Dipols m.

Die folgenden Tabellen zeigen für die vier genannten Substanzen die berechneten Werte neben den beobachteten. Mit Ausnahme des Wertes für 169,6° abs. für $MnSO_4 . 4H_2O$ liegen die Abweichungen stets unter 2 Proz.; bei $FeSO_4 . 7H_2O$ und $(Fe)_2(SO_4)_3$ halten sie sich unter 0,7 Proz. Die Übereinstimmung ist als befriedigend zu bezeichnen. Allerdings muß hier darauf hingewiesen werden, daß die theoretische Formel zwei verfügbare Konstanten enthält.

Die molekularen magnetischen Momente sind bei allen vier Substanzen von der Größenordnung 10^{-21}. Dagegen erhöht offenbar die Anlagerung des Kristallwassers das Trägheitsmoment um eine Größenordnung.

Tabelle 2.

Wasserfreies Mangansulfat: $MnSO_4$.

$\lg \Theta = 1{,}298$; $\Theta = 19{,}86$; $J = 1{,}99 . 10^{-40}$

$\lg \chi_0 = -3{,}182$; $\chi_0 = 657{,}7 . 10^{-6}$; $m = 4{,}35 . 10^{-21}$

T	$\chi \cdot 10^6$ berechnet	$\chi \cdot 10^6$ beobachtet	$100 \cdot \frac{\chi_{beob.} - \chi_{ber.}}{\chi_{beob.}}$
14,4	637,9	636	−0,3
17,8	614,9	627	+1,9
20,1	597,8	603	+0,86
64,9	315,1	314,5	−0,19
77,4	277,5	274,8	−0,98
169,6	142,7	144,2	+1,1
293,9	86,8	87,8	+1,1

Tabelle 3.

Kristallisiertes Mangansulfat: $MnSO_4 . 4H_2O$.

$\lg \Theta = 0{,}10$; $\Theta = 1{,}259$; $J = 3{,}14 . 10^{-39}$

$\lg \chi_0 = -2{,}137$; $\chi_0 = 7294 . 10^{-6}$; $m = 3{,}65 . 10^{-21}$

T	$\chi \cdot 10^6$ berechnet	$\chi \cdot 10^6$ beobachtet	$100 \cdot \frac{\chi_{beob.} - \chi_{ber.}}{\chi_{beob.}}$
14,4	1233	1233	0,00
17,8	1014	1021	+0,69
20,1	905	914	+0,98
64,9	293,2	292	−0,41
70,5	270,6	270	−0,22
77,4	247,3	247	−0,12
169,6	114,5	111,5	−2,69
288,7	67,6	66,3	−1,96

Tabelle 4.

Wasserfreies Ferrisulfat: $Fe_2(SO_4)_3$.

$\lg \Theta = 1{,}45$; $\Theta = 28{,}18$; $J = 1{,}40 . 10^{-40}$

$\lg \chi_0 = -3{,}543$; $\chi_0 = 286{,}4 . 10^{-6}$; $m = 3{,}42 . 10^{-21}$

T	$\chi \cdot 10^6$ berechnet	$\chi \cdot 10^6$ beobachtet	$100 \cdot \frac{\chi_{beob.} - \chi_{ber.}}{\chi_{beob.}}$
64,0	177,6	177,1	−0,28
70,5	167,6	167,3	−0,18
77,4	156,7	157,2	+0,32
169,6	85,1	85,6	+0,58
289,8	53,3	53,3	0,00

Tabelle 5.

Kristallisiertes Ferrosulfat: $FeSO_4 . 7H_2O$

$\lg \Theta = 0{,}25$; $\Theta = 1{,}778$; $J = 2{,}23 . 10^{-39}$

$\lg \chi_0 = -2{,}473$; $\chi_0 = 3365 . 10^{-6}$; $m = 2{,}94 . 10^{-21}$

T	$\chi \cdot 10^6$ berechnet	$\chi \cdot 10^6$ beobachtet	$100 \cdot \frac{\chi_{beob.} - \chi_{ber.}}{\chi_{beob.}}$
14,7	760,5	756	−0,6
20,3	568,7	571	+0,51
64,6	189,8	191	+0,63
77,3	159,5	160	+0,31
292,3	42,4	42,4	0,00

Berlin, Dezember 1917.

(Eingegangen 21. Dezember 1917.)

2. *Untersuchungen über die Wärmeleitfähigkeit der Gase. II;* *von Sophus Weber.*

In einer früheren Abhandlung[1]) habe ich eine Abänderung der Methode von Schleiermacher angegeben, wodurch es gelang, den Einfluß der Strömungen auf die Wärmeleitfähigkeit zu eliminieren. Gleichzeitig wurden die gefundenen Resultate für trockene, kohlensäurefreie Luft mitgeteilt. Ich werde hier die Resultate mitteilen, welche ich für die reinen Gase mit den früher beschriebenen Apparaten I, II und III erhalten habe.

Wasserstoff.

Der verwendete Wasserstoff wurde elektrolytisch nach der Methode von W. Gaede dargestellt[2]), wobei die Verunreinigung des Wasserstoffs durch diffundierten Sauerstoff vermieden wird. Zur weiteren Sicherheit wurde der Wasserstoff durch ein Rohr mit Kokoskohlen geleitet, das von flüssiger Luft umgeben war.[3]) Die Messungen wurden mit dem Apparat I ausgeführt und sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

p in cm	ΔT	L	$\frac{L_0 - L_n}{L_n} \cdot p$	$L_{\text{korr.}}$
76,15	9,102	0,017842		0,017872
55,39	9,110	17826		17867
30,42	9,125	17798		17872
18,26	9,148	17751		17875
9,622	9,207	17637		17870
4,517	9,354	17366		17868
1,931	9,699	16760	0,1282	
0,700	10,777	15136	0,1282	
0,401	12,036	13607	0,1277	

1) S. Weber, Ann. d. Phys. **21**. p. 325. 1917.
2) W. Gaede, Ann. d. Phys. **41**. p. 302. 1913.
3) H. Kamerlingh Onnes u. S. Weber, Comm. of Leiden **134**. p. 5.

p in cm	ΔT	L
55,39	9,110	0,017826
„	21,092	18134
„	12,964	17908
„	6,363	17752
„	0,798	17629

In dieser Tabelle ist in Kolonne I aufgeführt der Druck in cm p, und in Kolonne 2 der Unterschied zwischen der Temperatur des Drahtes und der Umgebung, welche in diesem Falle 0° C war. In Kolonne 3 steht $L = Q - S$, wo Q die abgegebene Wärmemenge in g cal/grad sec, S die Strahlung bedeuten; die letztere ist mit Hilfe der Formel für die Gesamtstrahlung des Platins berechnet.

Man ersieht hieraus, daß der Temperatursprung bei ca. 30 cm Druck sich stark bemerkbar zu machen anfängt. Werden die drei Werte bei den niedrigsten Drucken zur Bestimmung von γ verwendet, so bemerkt man, daß $L_{\text{korr.}}$ absolut konstant ist. Aus den letzten fünf Werten wird der Temperaturkoeffizient von L, $m/2$, bestimmt. Mit Hilfe einer graphischen Darstellung ergibt sich

$$\frac{m}{2} = 0{,}001402.$$

Hieraus erhält man für $\Delta T = 0$, $L_{\text{korr.}} = 0{,}017645$. Da die Konstanten des Instrumentes bekannt sind, wird die unkorrigierte Wärmeleitfähigkeit $K' = 0{,}00041427$. Die nötigen Korrektionen sind $-0{,}4$ Prom. wegen der Ableitung durch die Elektroden und $+5{,}15$ Prom. wegen der Dicke der Glaswand. Hieraus folgt

$$K_0 = 4165 \cdot 10^{-7} \text{ g cal/sec grad cm.}$$

Von den früheren Messungen[1]) können erwähnt werden

$K_0 = 410 \cdot 10^{-6}$ (Schleiermacher),
$387 \cdot 10^{-6}$ (Günther),
$397 \cdot 10^{-6}$ (A. Eucken).

Die Abweichung zwischen den Werten von Eucken und den meinigen sind vollständig durch den Umstand zu erklären, daß Eucken keine Korrektion wegen des Temperatursprunges angebracht hat.

---

1) Für diese und folgende Messungen vgl. Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen.

Aus diesem Wert von $\varkappa_0$ findet man mit $\eta_0 = 850 \cdot 10^{-7}$ und $c_v = 2{,}38$, daß $f = 2{,}06$.

Aus der Tabelle ersieht man, da L_0 jedesmal auf die Temperatur von L_n bezogen ist, daß

$$\frac{L_0 - L_n}{L_n} \cdot p = 0{,}1280 .$$

Da

$$\frac{\frac{1}{R} + \frac{1}{r_0}}{l_n \frac{R}{r_0}} = 12{,}316 ,$$

erhält man $\gamma \cdot p = 0{,}01040$. Wenn p in Dyn/cm² gemessen wird, so wird bei 0° C $p\lambda = 18{,}25$. Wenn mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung der Wert von $p\lambda$ bei der Temperatur des Drahtes bestimmt wird, so findet man im Mittel

$$\gamma/\lambda = 7{,}25 .$$

Da dieser Wert etwas größer als die früher gefundenen ist, indem Smoluchowski 6,96 und Gaede 5,70 fanden, habe ich noch eine Messungsreihe mit dem Apparat II gemacht.

p in cm	ΔT	L	L_0	$\frac{L_0 - L_n}{L_n} \cdot p$
32,84	4,823	0,012874	0,012914	
1,040	5,434	11461		0,1328
0,736	5,675	10983		0,1305
0,478	6,125	10188		0,1290
0,274	7,138	08766		0,1310

Der Mittelwert von

$$\frac{L_0 - L_n}{L_n} \cdot p$$

ist 0,1308, indem L_0 jedesmal auf die Temperatur von L_n reduziert ist. Hieraus folgt $\gamma p = 0{,}1308 \cdot 0{,}07801 = 0{,}01021$ und weiter

$$\gamma/\lambda = 7{,}26 .$$

Der Akkommodationskoeffizient des Wasserstoffs gegen blankes Platin ist nach Martin Knudsen[1]) $a = 0{,}278$. Daraus folgt

$$\gamma/\lambda = \frac{2 - a}{2a} \cdot 2{,}34 .$$

---

1) M. Knudsen, Ann. d. Phys. **46**. p. 641. 1915.

Die Übereinstimmung mit der zweiten Formel von Smoluchowski (Maxwell),

$$\gamma/\lambda = 2{,}32 \cdot \frac{2-a}{2a}$$

ist also beim Wasserstoff befriedigend.

Neon.

Das verwendete Neon war freundlichst von Professor Dr. H. Kamerlingh Onnes zu meiner Verfügung gestellt. Da anzunehmen war, daß das destillierte Neon eine ganz geringe Menge Stickstoff enthielt, wurde es nach der Methode von Gehlhoff[1]) gereinigt. Mit dem so gereinigten Neon wurden die nachfolgenden Messungen gemacht. Durch einen Unfall wurde darauf das Neon mit ca. $^1/_2$ Proz. Luft verunreinigt; um es zu reinigen, wurde es daher zweimal mit ganz geringer Strömungsgeschwindigkeit über frisch ausgeglühter Kokoskohle in flüssiger Luft geleitet. Bei einer erneuten Messung der Wärmeleitfähigkeit ergab sich genau derselbe Wert wie früher. Dies stimmt auch damit überein, wie George Claude[2]) neulich gezeigt hat, daß das Neon in weit geringerem Grade absorbiert wird, als man es nach den Untersuchungen von Dewar[3]) hätte erwarten sollen. Man hat also hier eine einfache Methode, um Neon von geringen Verunreinigungen zu befreien, wenn diese nicht aus Helium bestehen.

Die Messungen wurden mit dem Apparat I ausgeführt und sind aus der folgenden Tabelle zu ersehen.

p in cm	ΔT	L	$\frac{L_0 - L_n}{L_n} \cdot p$	$L_{korr.}$
65,75	11,608	0,0047049		0,004709
55,89	11,608	47046		4709
51,97	11,606	47046		4709
41,69	11,606	47044		4709
29,63	11,611	47023		4709
20,52	11,615	47017		4710
14,92	11,622	46984		4710
8,95	11,639	46907		4712
4,253	11,700	46671		4712
2,058	11,821	46201		4713
0,938	12,123	45085	0,0434	
0,594	12,448	43944	0,0438	

1) E. Gehlhoff, Verh. d. D. Physik. Ges. 13. p. 271. 1911.
2) G. Claude, Compt. rend. 23 mars 1914.
3) J. Dewar, Roy. Inst. Proc. 1907.

p in cm	ΔT	L	$\frac{L_0 - L_n}{L_n} \cdot p$
18,38	9,453	0,0046967	
1,625	9,668	45882	0,0429
0,991	9,838	45111	438
0,606	10,102	43964	436
0,375	10,563	42098	451
18,40	9,482	0,0047012	
„	18,596	47573	
„	28,713	48219	
„	25,653	48016	
„	2,984	46619	

Hieraus findet man für $\Delta T = 11{,}608$, $L_{\text{korr.}} = 0{,}004709$. Da

$$\frac{m}{2} = 0{,}001359,$$

so erhält man für $\Delta T = 0$ $L_{\text{korr.}} = 0{,}004636$, woraus

$$K_0' = 0{,}00010883.$$

Die notwendigen Korrektionen sind: $-0{,}78$ Prom. für die Elektroden und $+1{,}33$ Prom. für die Glaswand, daraus ergibt sich

$$K_0 = 0{,}0001089\,.$$

Dies stimmt damit überein, daß E. Bannawitz[1]) mit zwei verschiedenen Apparaten bzw.

$$K = 1103\,.\,10^{-7} \quad \text{und} \quad 1085\,.\,10^{-7}$$

fand. Wenn wir den Wert von Rankine[2]) für $\eta_0 = 2981\,.\,10^{-7}$ verwenden, und für c_v den theoretischen Wert $c_v = 0{,}1474$, so erhalten wir $f = 2{,}48$.

Aus der Tabelle ersieht man, indem L_0 auf die Temperatur von L_n bezogen worden ist, daß

$$\frac{L_0 - L_n}{L_n} \cdot p = 0{,}0438$$

ist. Wird p in Dyn/cm^2 gemessen, so ergibt sich

$$\gamma/\lambda = 18{,}93 \cdot \left(\frac{T}{273{,}1}\right)^{1{,}2},$$

woraus

$$\gamma/\lambda = 2{,}391\,.$$

Da nach Martin Knudsen $a = 0{,}653$ ist, so wird

$$\gamma/\lambda = 2{,}32 \cdot \frac{2 - a}{2\,a}\,.$$

---

1) E. Bannawitz, Ann. d. Phys. **48**. p. 577. 1915.
2) A. O. Rankine, Physik. Zeitschr. **11**. p. 497 u. 745. 1910.

Aus dem Wert von $m/2$ findet man, wenn die Temperaturen auf das Wasserstoffthermometer reduziert werden, $\beta_{0-20} = 0{,}00286$. Dieser Wert wurde mit dem Apparat II kontrolliert was

$$\frac{m}{2} = 0{,}001350$$

ergab, also, eine gute Übereinstimmung. Dieser Wert stimmt jedoch nicht ganz mit einer direkten Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Wärmeleitfähigkeit zwischen -183^0 und $+100^0$ überein, indem ich hier[1]) $\beta\, 0 - 100 = 0{,}00226$ fand, in vollkommener Übereinstimmung damit, daß Rankine den Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung zwischen 0^0 und 100^0 C zu 0,00225 fand.

Helium.

Das verwendete Helium war reines destilliertes Helium, das von Prof. H. Kamerlingh Onnes freundlichst zu meiner Verfügung gestellt worden war. Da das Helium einige Zeit im Gebrauch gewesen war, wurde es einige Zeit zur Kontrolle durch frisch geglühte Kokoskohlen in flüssiger Luft geleitet; es zeigte sich jedoch, daß die Wärmeleitfähigkeit dadurch nicht geändert wurde.

Die Messungen wurden mit dem Apparat I ausgeführt.

p in cm	ΔT	L	$\frac{L_0 - L_n}{L_n} \cdot p$	$L_{korr.}$	γ/λ
69,05	10,194	0,014759		0,014791	
50,39	10,200	14750		14792	
36,13	10,213	14730		14788	
22,34	10,237	14694		14789	
13,70	10,277	14636		14790	
6,925	10,379	14497		14796	
3,712	10,565	14251		14809	
1,379	11,247	13417	0,1433		5,23
0,635	12,506	12105	1433		5,21
0,325	14,828	10289	1452		5,23
0,171	19,463	07957	1510		5,40

Hieraus findet man für $\Delta T = 10{,}22$, $L_{korr.} = 0{,}014790$. Für $m/2$ wurde gefunden 0,001360, so daß $L_{korr.} = 0{,}014587$ für $\Delta T = 0$ wird. Dies ergibt $K_0 = 0{,}00034248$. Die Korrektion wegen der Elektroden ist $-0{,}4$ Prom. und wegen der Dicke der Glaswand $+4{,}3$ Prom., woraus

$$K_0 = 0{,}0003438\,.$$

1) Diese Untersuchung wird später veröffentlicht.

Von früheren Bestimmungen existieren nur diejenigen von Schwarze und A. Eucken. Schwarze fand für ein durch ca. $1^1/_4$ Proz. Neon verunreinigtes Helium den Wert $K_0 = 338{,}6 \cdot 10^{-6}$. Die Abweichung ist durch das unreine Helium zu erklären. Eucken fand $\varkappa_0 = 336{,}0 \cdot 10^{-6}$. Die Abweichung kann hier wie im Falle des Wasserstoffs dadurch erklärt werden, daß Eucken nicht hinreichend für den Temperatursprung korrigiert hat.

Mit $\eta_0 = 1876 \cdot 10^{-7}$ und $c_v = 0{,}746$ wird $f = 2{,}46$, dies ist derselbe Wert, den ich für Argon gefunden habe. Eucken fand indessen, daß f mit abnehmender Temperatur abnimmt, worin er eine Abweichung von der gewöhnlichen Newtonschen Mechanik erblickt. Es ist vielleicht doch möglich, daß dies auch durch ein besonderes Atommodell zu erklären wäre, indem schon H. Kamerlingh Onnes[1]) auf den komplizierten Bau des Heliumatoms hingewiesen hat.

In der Tabelle sind die Werte von

$$\frac{L_0 - L_a}{L_a} \cdot p$$

in der gewöhnlichen Weise berechnet; da

$$p\lambda = 28{,}31 \cdot \left(\frac{T}{273{,}1}\right)^{1{,}15},$$

erhält man im Mittel

$$\gamma/\lambda = 5{,}25 .$$

Da dieser Wert von γ/λ einen abweichenden Wert für den Zahlenfaktor des Ausdruckes

$$\frac{2 - a}{2a}$$

gibt, so habe ich zur Kontrolle einige Messungen mit dem Apparat II gemacht.

p in cm	ΔT	L	L_0	$\frac{L_0 - L_a}{L_a} \cdot p$	γ/λ
33,07	7,418	0,010797	0,010847		
0,112	17,840	4646		0,1535	5,25
0,190	13,475	6067		1532	5,33
0,418	10,096	8013		1501	5,29

Hieraus findet man

$$\gamma/\lambda = 5{,}29 .$$

Der Mittelwert ist

$$\gamma/\lambda = 5{,}27 .$$

---

1) H. Kamerlingh Onnes, Comm. of Leiden 119. p. 18.

Da $a = 0{,}278$, so ergibt sich

$$\gamma/\lambda = 2{,}14 \cdot \frac{2-a}{2a}.$$

Es zeigt sich also hier, daß der Zahlenfaktor für

$$\frac{2-a}{2a}$$

etwas kleiner ist wie bei den anderen Gasen. Ich halte es für unwahrscheinlich, daß dies durch Versuchsfehler verursacht wäre, möchte aber darauf aufmerksam machen, daß eine Präzisionsbestimmung die Bestimmung von γ/λ und a für *dieselbe* Oberfläche umfassen müßte.

Aus den Werten von $m/2$ findet man $\beta_{0-20} = 0{,}00285$, während Eucken aus seinen Messungen im selben Intervall $\beta = 0{,}00266$ findet. Schwarze fand zwischen 0° und 100° C $\beta = 0{,}00318$.

Argon.

Bei der Darstellung des Argons konnte von technischem Argon ausgegangen werden, dessen Stickstoffgehalt ca. 3 Proz. betrug. Diese Mischung wurde nun nach der Hempelschen Methode[1]) behandelt. Die Reinheit des Argons wurde durch Dampfdruckbestimmungen in flüssigem Sauerstoff und durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes kontrolliert. Das spezifische Gewicht stimmte mit dem Wert von H. Schultze[2]) überein, und die Dampfdruckbestimmungen mit den Messungen von C. A. Crommelin.[3]) Es zeigte sich auch, daß eine weitere Behandlung[4]) nach der Gehlhoffschen Methode die Wärmeleitfähigkeit nicht weiter änderte.

Die Messungen mit dem Apparat I sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

p in cm	ΔT	L	$\frac{L_0 - L_n}{L_n} \cdot p$	$L_{korr.}$
61,47	8,169	0,0016646		0,0016650
46,77	8,173	16638		16643
28,20	8,178	16628		16637
19,26	8,180	16622		16635

1) Hempel, Gasanalytische Methoden. 3. Aufl. p. 151 und C. A. Crommelin, Diss. Leiden 1910.

2) H. Schultze, Ann. d. Phys. 48. p. 269. 1915.

3) C. A. Crommelin, Comm. of Leiden. Nr. 140.

4) Für die Darstellung und Kontrollierung der in dieser Arbeit verwendeten reinen Gase, bitte ich Hrn. Ingenieur P. Schoonenberg und Hrn. Dr. L. Hamburger, meinen besten Dank annehmen zu wollen.

p in cm	ΔT	L	$\frac{L_0 - L_n}{L_n} \cdot p$	$L_{korr.}$
9,094	8,188	0,0016606		0,0016632
4,915	8,198	16585		16634
2,177	8,228	16526		16634
0,954	8,296	16394	0,1044	

Um $m/2$ zu bestimmen, wurden mit dem Apparat II die folgenden Messungen gemacht:

p in cm	ΔT	L
7,75	29,203	0,0012696
	24,963	12610
	19,111	12492
	9,280	12279
	7,276	12241

Hieraus findet man

$$\frac{m}{2} = 0{,}01710$$

und für $\Delta T = 0$, $L_{korr.} = 0{,}0016408$, woraus $K_0' = 0{,}00003852$. Die Korrektion wegen der Ableitung durch die Elektroden beträgt $-1{,}8$ Prom. und wegen der Dicke der Glaswand $+0{,}44$ Prom., also ist

$$K_0 = 0{,}00003850 .$$

Zum Vergleich kann angeführt werden, daß Schwarze $K_0 = 392 \cdot 10^{-7}$ und Eucken $390 \cdot 10^{-7}$ fanden.

Mit $\eta_0 = 2102 \cdot 10^{-7}$ und $c_v = 0{,}0745$ erhält man $f = 2{,}46$, also denselben Wert wie bei Helium.

Zur Bestimmung des Temperatursprunges wurde eine Messungsreihe mit dem Apparat II gemacht.

p in cm	ΔT	L	$\frac{L_0 - L_n}{L_n} \cdot p$	$L_{korr.}$
13,00	11,443	0,0012362		0,0012378
0,763	11,656	12131	0,0159	
0,510	11,785	12005	162	
0,269	12,111	11691	162	

Wir finden hieraus in der gewöhnlichen Weise, indem

$$\gamma/\lambda = 10{,}04 \left(\frac{T}{273{,}1}\right)^{1{,}36},$$

daß

$$\gamma/\lambda = 1{,}575 .$$

Da nach Martin Knudsen $a = 0{,}852$ ist, so findet man

$$\gamma/\lambda = 2{,}34 \cdot \frac{2 - a}{2\,a} .$$

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung befriedigend.

Stickstoff.

Der Stickstoff wurde durch Erhitzen einer gesättigten Lösung von 1,5 Teilen Ammoniumsulfat, $(NH_4)_2SO_4$, und 1 Teil Kaliumchromat, K_2CrO_4, unter Zufuhr einer Lösung von Natriumnitrit, $NaNO_2$, hergestellt. Der entwickelte Stickstoff wurde über festes Kali und glühendes Kupfer und darauf durch flüssige Luft geleitet.

Die Messungen mit dem Apparat I sind in der nachfolgenden Tabelle angeführt.

p in cm	ΔT	L	$L_{korr.}$
39,57	5,664	0,0024364	0,0024372
21,66	5,668	24349	24364
10,67	5,670	24334	24362
5,61	5,673	24298	24354

Mit

$$\frac{m}{2} = 0{,}001706$$

erhält man $K_0' = 0{,}00005661$. Die nötigen Korrektionen sind: $-1{,}1$ Prom. für die Elektroden und $+0{,}7$ Prom. für die Glaswand. Hieraus ergibt sich

$$K_0 = 0{,}00005660\,.$$

Sauerstoff.

Der verwendete Sauerstoff wurde aus umkristallisiertem Kaliumpermanganat, $KMnO_4$, durch Erhitzen entwickelt. Der zu Anfang entwickelte Sauerstoff wurde abgepumpt, während der Rest in flüssiger Luft kondensiert wurde. Von diesem kondensierten Sauerstoff wurde das mittlere Destillat verwendet.

Zunächst wurde mit dem Apparat II die Variation von L mit der Temperatur bestimmt. Ich habe

$$\frac{m}{2} = 0{,}001776$$

gefunden, also etwas anders wie bei Luft. Darauf wurde die auf der nächsten Seite angegebene Messungsreihe gemacht.

Hieraus findet man für $\Delta T = 7{,}87$,

$$L_{korr.} = 0{,}0018371 + 5{,}9\,.\,10^{-8}\,p_{cm}.$$

Unmittelbar nach diesen Messungen wurden dieselben Größen für trockene, kohlensäurefreie Luft gemessen. Hieraus

p in cm	ΔT	L	$\frac{L_0 - L_n}{L_n} \cdot p$	$L_{korr.}$
74,95	7,864	0,0018412		0,0018416
64,23	7,867	18402		18406
44,92	7,871	18392		18398
31,03	7,875	18379		18388
8,57	7,886	18343		18376
5,03	7,896	18313		18369
2,189	7,925	18244		18373
0,944	7,994	18082	0,01755	
0,475	8,140	17759	0,01784	
0,236	8,410	17197	0,01730	
0,608	8,761	17924	0,01733	
0,245	9,127	17224	0,01755	

wurde gefunden für $\Delta T = 0$, $L_{korr.} = 0{,}0017874$, so daß wir, weil alle Korrektionen dieselben sind, erhalten

$$K_0 = \frac{18125}{17847} \cdot 568{,}0 \cdot 10^{-7} = 576{,}8 \cdot 10^{-7}.$$

Da

$$p\lambda = 10{,}25 \left(\frac{T}{273{,}1}\right)^{1{,}5}$$

ist, so wird $\gamma/\lambda = 1{,}70$ und hieraus, da $a = 0{,}80$,

$$\gamma/\lambda = 2{,}27 \cdot \frac{2 - a}{2a}.$$

Wir ersehen hieraus, daß wir für $L_{korr.}$ beim Sauerstoff eine Zunahme von derselben Größenordnung wie bei Luft finden. Diese Zunahme beträgt zwischen 0 und 76 cm Hg ca. 2,5 Prom., während sie bei Luft in demselben Druckintervall 2 Prom. war. Diese Zunahme in $L_{korr.}$ findet sich auch in geringem Grade beim Argon, während sie bei Helium, Neon und Wasserstoff nicht vorhanden war. Sie findet sich aber, wie wir im folgenden sehen werden, in sehr hohem Grade bei den Gasen, die ich jetzt beschreiben werde.

Methan.

Das Methan wurde durch Einwirkung von verkupfertem Zink auf Jodmethyl, CH_3J, dargestellt; es wurde getrocknet, indem es durch konz. Schwefelsäure und durch ein U-Rohr in einer Mischung aus Alkohol und flüssiger Luft ($-110°$ C) geleitet wurde, und wurde dann in flüssigem Stickstoff verdichtet. Darauf wurde es mit der Gaedepumpe abgepumpt, um es von eventuellen von der Luft herrührenden Verunreinigungen zu befreien, und dann der Dewarbecher mit flüs-

sigem Stickstoff gegen einen solchen mit flüssigem Sauerstoff umgetauscht. Dadurch wurde das Methan ca. $^1/_{10}{}^0$ über seinen Triplepunkt, $-183{,}15^0$, erhitzt, so daß man die Möglichkeit erhält, den Dampfdruck im Triplepunkt zu bestimmen. Dieser war sehr lange Zeit konstant und wurde zu 8,2 cm gefunden, also sehr viel größer wie der Wert von C. A. Crommelin[1]), aber in Übereinstimmung mit der Bestimmung von Olszewski.[2])

Die Temperatur des Sauerstoffbades, welche mit Hilfe eines Sauerstoff-Dampfdruckthermometers gemessen wurde, wurde zu $-183{,}08^0$ C gefunden. Da der Dewarbecher durchsichtig war, konnte festgestellt werden, daß das Methan völlig geschmolzen war, als das Temperaturgleichgewicht erreicht war.

Die Messungen der Wärmeleitfähigkeit wurden mit dem Apparat I ausgeführt; die Resultate sind in den folgenden Tabellen angegeben:

I.

p in cm	ΔT	L	$\frac{L_0 - L_n}{L_n} \cdot p$	$L_{\text{korr. } \Delta T = 13{,}75}$
73,30	13,675	0,0032007		0,0032012
46,14	13,728	31881		31889
27,87	13,763	31799		31813
17,06	13,786	31740		31762
9,45	13,813	31680		31720
4,61	13,842	31612		31694
2,16	13,885	31503		31676

II.

p in cm	ΔT	L	$\frac{L_0 - L_n}{L_n} \cdot p$	$L_{\text{korr. } \Delta T = 4{,}34}$
66,39	4,328	0,0031281		0,0031287
52,66	4,335	31232		31239
41,30	4,344	31192		31201
15,97	4,354	31089		31102
0,910	4,418	30637	0,0119	
0,546	4,454	30385	0,0117	
0,306	4,535	29845	0,0122	
24,80	4,346	31135		0,0031150

In der Kolonne 5 in diesen Tabellen ist L, für den Temperatursprung korrigiert und bezogen auf bzw. $\Delta T = 13{,}75$ und 4,34, aufgeführt. Auch hier ist eine schwache Zunahme in den Kurven vorhanden. Wir finden so für:

$$\Delta T = 13{,}75\,, \quad L_{\text{korr.}} = 0{,}0031671 + 0{,}44 \,.\, 10^{-6}\; p_{\text{cm}}\,,$$

1) C. A. Crommelin, Comm. of Leiden. No. 131.
2) K. Olszewski, Compt. rend. 100. p. 940. 1885.

und für

$$\Delta T = 4{,}84\,, \quad L_{\text{korr.}} = 0{,}0031086 + 0{,}37 \cdot 10^{-6}\, p_{\text{cm}}\,.$$

Hieraus erhält man durch lineare Interpolation für $\Delta T = 0$

$$L_{\text{korr.}} = 0{,}0030668 + 0{,}34 \cdot 10^{-6}\, p_{\text{cm}}\,.$$

Dies ergibt

$$K_0' = 720{,}0 \cdot 10^{-7}\,(1 + 0{,}000111\, p_{\text{cm}})\,,$$

und außerdem $\beta = 0{,}00476$.

Die Korrektion wegen der Dicke der Glaswand ist hier $+0{,}9$ Prom. und für die Elektroden $-0{,}95$ Prom., so daß sie sich aufheben. Wir erhalten also

$$K_0 = 720{,}0 \cdot 10^{-7}\,.$$

Zum Vergleich dient, daß A. Eucken $K_0 = 714{,}5 \cdot 10^{-7}$ fand.

Wir sehen hier wiederum, daß $L_{\text{korr.}}$ schwach mit dem Druck variiert; bei einem Druckunterschied von einer Atmosphäre ist die Änderung beim Methan 8,5 Prom.

Bei 0° C ist $p\lambda = 7{,}75$, wenn p in Dyn/cm² gemessen wird. Hieraus erhält man, da

$$\frac{L_0 - L_\infty}{L_\infty} \cdot p = 0{,}0119\,,$$

daß

$$\gamma/\lambda = 1{,}64\,.$$

Wenn wir annehmen, daß die Formel

$$\gamma/\lambda = 2{,}32 \cdot \frac{2 - a}{2a}$$

auch für Methan gültig ist, finden wir $a = 0{,}88$, also ungefähr denselben Wert wie bei Kohlensäure und Argon. In den früher untersuchten Fällen fand M. Knudsen, daß der Akkommodationskoeffizient angenähert mit steigendem Molekulargewicht zunahm, was mit den mechanisch-kinetischen Vorstellungen in Übereinstimmung sein würde. Nach Obigem sollte also das Methan von dieser Regel eine Ausnahme bilden, weshalb eine direkte Messung des Akkommodationskoeffizienten sicher von Interesse sein würde.

Kohlensäure.

Die bei den Versuchen verwendete Kohlensäure wurde dargestellt durch Erhitzen von umkristallisiertem Natriumkarbonat, $NaHCO_3$. Die entwickelte Kohlensäure wurde mit

Hilfe von P_2O_5 getrocknet, worauf sie mit flüssiger Luft ausgefroren, mit der Gaedepumpe abgepumpt und in den Apparat hineindestilliert wurde.[1])

Die zwei ersten Beobachtungsreihen mit dem Apparat I waren die folgenden:

I.			II.		
p in cm	ΔT	L	p in cm	ΔT	L
50,96	7,946	0,0015185	74,69	2,018	0,0015048
38,39	7,997	15090	58,90	2,029	14964
24,25	8,052	14989	39,53	2,043	14859
13,22	8,106	14892	22,03	2,061	14729
5,84	8,151	14810	14,06	2,071	14662
2,092	8,198	14727	8,241	2,078	14613
			3,439	2,090	14522

Wenn diese Beobachtungen graphisch dargestellt werden, so sieht man leicht, daß die Zunahme von L in den beiden Versuchsreihen dieselbe ist, was eine Andeutung dafür ist, daß die Zunahme nicht durch vertikale Strömungen verursacht wird. Zwischen 15 und 50 cm variiert L um ca. 2 Proz., während die Korrektion wegen des Temperatursprunges nur $^1/_{10}$ Prom. beträgt.

Da ich $$\frac{m}{2} = 0{,}00276$$

gefunden habe, erhält man aus der ersten Versuchsreihe

$p = 13{,}22,\ \Delta T = 0,\ L_{\text{korr.}} = 0{,}0014566$ und $K_0' = 342{,}0 \cdot 10^{-7}$,

$p = 50{,}96,\ \Delta T = 0,\ L_{\text{korr.}} = 0{,}0014859$ und $K_0' = 348{,}9 \cdot 10^{-7}$.

Nach Anbringung der nötigen Korrektionen erhält man:

$$K_0 = 339{,}3 \cdot 10^{-7}\{1 + 0{,}000543\, p_{\text{cm}}\}.$$

Zum Vergleich führe ich an, daß

Winckelmann: $K_0 = 307 \cdot 10^{-7}$,
Schleiermacher: $K_0 = 327 \cdot 10^{-7}$,
A. Eucken: $K_0 = 337 \cdot 10^{-7}$,

fanden, während ich, unter der Annahme, daß die Zunahme in L von Strömungen verursacht wird, den Wert

$$K_0 = 339{,}3 \cdot 10^{-7}$$

finde.

Da die Zunahme von L so stark ist, habe ich mit dem Apparat III versucht, ob ich den Einfluß vertikaler Strö-

1) Vgl. S. Weber, Comm. of Leiden. No. 137.

mungen nachweisen konnte, indem ich mit Kohlensäure eine Messungsreihe machte, die völlig analog der früher beschriebenen mit Luft war.[1])

Es zeigte sich jedoch, daß die pro Längeneinheit abgegebene Wärmemenge im obersten und untersten Stück des Drahtes genau gleich groß war, solange der Druck unterhalb ca. 60 cm Hg war.

Die Zunahme von L in diesem Druckgebiete war auch genau dieselbe, wie sie mit dem Apparat I gefunden wurde, Bei der hier verwendeten Temperaturdifferenz, $\Delta T =$ ca. 8°. begannen aber die beiden Versuchsreihen voneinander abzuweichen bei Drucken, die größer als ca. 60 cm waren. In Übereinstimmung mit der Lorenzschen Theorie war dann die pro Längeneinheit abgegebene Wärmemenge größer für das untere als für das obere Stück des Drahtes. In diesem Falle nimmt L nicht mehr linear mit dem Druck zu, sondern viel stärker.

Um dies zu untersuchen, können die folgenden Messungen mit dem Apparat II dienen:

I.

p in cm	ΔT	L	$L_{\Delta T = 7°}$	$\frac{L_0 - L_n}{L_n} \cdot p$
74,76	7,083	0,0011374	0,0011371	
53,50	7,197	11197	11191	
29,40	7,288	11058	11050	
15,04	7,348	10970	10960	
8,38	7,384	10915	10904	
3,18	7,428	10849	10837	
1,208	7,485	10769	10755	
0,231	7,792	10350	10328	0,0124

II.

p in cm	ΔT	L	$L_{\Delta T = 17°}$	$\frac{L_0 - L_n}{L_n} \cdot p$
75,35	—	—	—	
60,34	16,342	0,0011908	0,0011929	
47,08	16,892	11532	11535	
34,48	17,105	11392	11389	
20,55	17,250	11295	11287	
12,47	17,318	11242	11233	
7,80	17,355	11206	11195	
5,29	17,389	11184	11172	
3,29	17,446	11154	11141	
0,973	17,620	11040	11022	
0,471	17,857	10902	10875	0,0117
0,231	18,308	10643	10606	0,0117

1) S. Weber, Ann. d. Phys. **21**. p. 325. 1917.

III.

p in cm	ΔT	L	$L_{\Delta T = 31{,}5^\circ}$
75,70	—	—	—
40,19	30,457	0,0012031	0,0012066
26,89	31,132	11787	11799
14,24	31,442	11678	11680
7,87	31,604	11620	11617
3,55	31,770	11565	11556

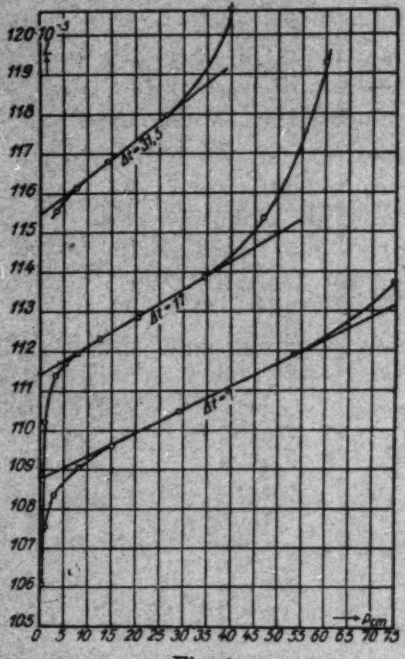


Fig. 1.

Da ΔT in den einzelnen Versuchsreihen etwas variiert, habe ich mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten von L diese Größe auf die nämliche Temperatur reduziert. Die Zahlen sind aus der vierten Kolonne zu ersehen. In Fig. 1 sind diese Versuchsreihen graphisch dargestellt. Die Kurven bestehen aus drei Stücken: das unterste Stück bei niedrigem Druck, wo sich der Temperatursprung stark bemerkbar macht; dann das mittlere Stück, wo L linear mit p variiert und endlich ein Stück bei höherem Druck, wo die Strömungen einen starken Einfluß zeigen.

Das geradlinige Stück der Kurven kann in den drei Fällen so geschrieben werden:

$$L_{\Delta T = 7^\circ} = 0{,}0010875\,(1 + 0{,}000543\,p_{\mathrm{cm}})$$

$$L_{\Delta T = 17^\circ} = 0{,}0011145\,(1 + 0{,}000627\,p_{\mathrm{cm}})$$

$$L_{\Delta T = 31^\circ{,}5} = 0{,}0011542\,(1 + 0{,}000684\,p_{\mathrm{cm}})\,.$$

Wir ersehen hieraus, daß der Koeffizient des p_{cm} langsam mit ΔT zuzunehmen scheint, wenngleich dies kaum mit Sicherheit gesagt werden kann. Wenn wir linear zu dem Wert für $\Delta T = 0$ extrapolieren, finden wir 0,00049.

Wenn wir die Kurven betrachten, so fällt die starke Steigung der Kurve bei höherem Druck sofort auf. Dies zeigt sich auch in anderer Weise in dem Versuch. Ich fand nämlich

hier, daß die Wärmeableitung, L, nicht mehr konstant war, sondern um einen Mittelwert schwankte. Dies zeigte sich z. B. in der Versuchsreihe mit $\Delta T = 31{,}5$, dadurch, daß das Galvanometer in dem Kompensationsapparat stark schwankte; so war es bei 60 cm Druck nötig, die Empfindlichkeit 1000mal zu verkleinern, um überhaupt eine Ablesung zu ermöglichen. Dies deutet natürlich darauf, daß die Strömungen nicht mehr einen regelmäßigen Verlauf zeigen. In diesem Falle treten wahrscheinlich starke Querströmungen auf, die davon herrühren, daß die Strömung von einer Art Poiseuilleströmung in den turbulenten Zustand übergegangen ist. Eine nähere Untersuchung von diesen Verhältnissen würde wahrscheinlich zu einer Theorie der Langmuirschen[1]) Untersuchungen über den Wärmeverlust stark erhitzter Drähte führen.

Wenn wir aus den Kurven den Druck, p_b, bestimmen, bei dem der Übergang von dem geradlinigen Teil zu dem stärker gekrümmten Teil der Kurve erfolgt, so erhalten wir die folgenden Werte:

ΔT	p_b	$T\Delta \cdot p_b^2$
7,0°	55 cm	$2{,}11 \cdot 10^4$
17,0°	35 „	$2{,}06 \cdot 10^4$
31,5°	26 „	$2{,}12 \cdot 10^4$

Aus der dritten Kolonne ersieht man, daß das Produkt $\Delta T p^2$ konstant ist, was mit der Berechnung von Oberbeck übereinstimmt.

Mit Hilfe des untersten Stückes der Kurven kann man den Temperatursprung bestimmen, indem

$$\frac{L_b - L_n}{L_n} \cdot p_{cm} = 0{,}0117.$$

Da

$$p\lambda = 6{,}308 \left(\frac{T}{273{,}1}\right)^{1{,}92}$$

ist, so erhält man

$$\gamma/\lambda = 1{,}732.$$

Nach Martin Knudsen ist $a = 0{,}807$, folglich:

$$\gamma/\lambda = 2{,}34 \cdot \frac{2-a}{2a}.$$

Eine Reihe von Messungen mit dem bei Luft verwendeten Doppelapparat ergab:

1) J. Langmuir, Phys. Rev. p. 401. 1912. — J. Langmuir u. Mackay, Journ. of the Amer. Chem. Soc. p. 1708. 1914. — J. Langmuir, Journ. of the Amer. Chem. Soc. p. 417. 1915.

$$\gamma/\lambda = 2{,}33 \cdot \frac{2-a}{2a} .$$

Die Übereinstimmung zwischen diesen beiden Messungen und der Formel von Smoluchowski ist also befriedigend.

Stickoxydul.

Da die Strömungen sich bei höherem Druck bei der Kohlensäure stark bemerkbar machten, habe ich Stickoxydul, N_2O, untersucht, welches dieselbe Dichte hat.

Das Stickoxydul wurde durch Erhitzen von reinem, umkristallisiertem Ammoniumnitrat, NH_4NO_3, dargestellt und durch KOH geleitet. Nachdem es in flüssiger Luft ausgefroren und mit der Gaedepumpe abgepumpt war, wurde es in den Apparat hineindestilliert. Die Messungen wurden mit dem Apparat II ausgeführt.

Genau dieselbe Beobachtung wie bei Kohlensäure konnte man auch hier machen, aber in weit höherem Grade. Bei Kohlensäure wurde bei einem Druck von 69 cm Hg und für $\Delta T = 14{,}3$ eine Schwankung um die Gleichgewichtslage von ca. 3 mm beobachtet, während sie beim Stickoxydul unter denselben Umständen ca. 12 cm betrug. Daß die Strömungen unter denselben Umständen bei N_2O stärker sind als bei CO_2, war auch zu erwarten, da die innere Reibung in N_2O viel kleiner als in CO_2 ist. Es wurden zwei Messungsreihen gemacht, die in der folgenden Tabelle angeführt sind:

I.

p in cm	ΔT	L	$L_{\Delta T = 13{,}0}$	$\frac{L_0 - L_n}{L_n} \cdot p_{cm}$
65,81	13,083	0,0012367	0,0012365	
41,91	13,514	11985	11971	
27,75	13,641	11877	11860	
16,03	13,744	11789	11769	
7,07	13,848	11703	11680	
2,640	13,937	11630	11605	
0,725	14,125	11480	11450	0,0123

II.

p in cm	ΔT	L	$L_{\Delta T = 7{,}00}$	$\frac{L_0 - L_n}{L_n} \cdot p_{cm}$
76,26	6,827	0,0011928	0,0011933	
57,60	6,893	11813	11816	
36,22	6,960	11698	11699	
21,09	7,014	11606	11606	
9,29	7,072	11512	11510	
3,561	7,116	11440	11437	
1,389	7,163	11365	11361	
0,662	7,229	11261	11255	
0,341	7,338	11095	11086	0,0126

Hieraus ergibt sich

$$L_{\Delta T = 13,0} = 0{,}0011645\,(1 + 0{,}000670 \cdot p_{cm}),$$

$$L_{\Delta T = 7,00} = 0{,}0011494\,(1 + 0{,}000550 \cdot p_{cm}).$$

Durch lineare Extrapolation erhält man

$$L_{\Delta T = 0} = 0{,}0011318\,(1 + 0{,}00041\,p_{cm}) \quad \text{und} \quad \beta = 0{,}0044.$$

Unmittelbar nach diesen Messungen wurden die Konstanten des Apparates neu bestimmt. Hieraus ergab sich nach Anbringung der nötigen Korrektionen

$$K_0 = 0{,}00003530\,.$$

Zum Vergleich sei angegeben, daß Eucken $K_0 = 351{,}5 \cdot 10^{-7}$ fand und Winckelmann $\varkappa_0 = 350 \cdot 10^{-7}$ und $\beta_{0-100} = 0{,}0045$.

Da

$$p\lambda = 6{,}226\left(\frac{T}{273{,}1}\right)^{1{,}92}$$

und

$$\frac{L_0 - L_n}{L_n} \cdot p_{cm} = 0{,}0125\,,$$

so erhält man

$$\gamma/\lambda = 2{,}004\,.$$

Wenn wir annehmen, daß die Formel

$$\gamma/\lambda = 2{,}32 \cdot \frac{2 - a}{2a}$$

auch für N_2O gilt, so ergibt sich $a = 0{,}73$.

Bei den meisten der hier untersuchten Gase hat sich gezeigt, daß die abgegebene Wärmemenge, L, geschrieben werden kann:

$$L = L_1\,(1 + a\,p)\,,$$

wo a nur schwach mit der Temperaturdifferenz ΔT zu variieren scheint. Wenn diese Zunahme, wie ich es angenommen habe, durch horizontale oder vertikale Strömungen verursacht wird,

so müßte man nach der Berechnung von Oberbeck erwarten, daß a proportional

$$\frac{c_v^2 \cdot M^3}{\eta^2 \cdot K^3}$$

wäre, wo M das Molekulargewicht bedeutet.

In der folgenden Tabelle sind die zwei Größen zum Vergleich nebeneinander gestellt.

	$a \cdot 10^5$	konst. $\frac{c_v^2 \cdot M^3}{\eta^2 \cdot x^3}$
H_2	$< 0{,}5$	0,02
Ne	$< 0{,}5$	0,1
He	$< 0{,}5$	0,01
Ar	1,5	3
CO_2	49	32
CH_4	11	6
N_2O	41	38
O_2	3	3
N_2	3	3

Man ersieht hieraus, daß die Werte von a und von

$$\frac{c_v^2 M^3}{\eta^2 K^3}$$

einander ziemlich gut folgen, wenn man die unsichere Bestimmung des a in Betracht zieht.

Bemerkenswert ist es immerhin, daß ich nur eine so kleine Temperatur- und Druckabhängigkeit für a gefunden habe. Nach der Berechnung von Oberbeck müßte man erwarten, daß a proportional zu $p^3 \Delta T^2$ sei.

Während ich im vorhergehenden die Bestimmung des Absolutwertes der Wärmeleitfähigkeit beschrieben habe, werde ich jetzt ganz kurz die Temperaturabhängigkeit betrachten. Ich habe schon früher die verschiedenen Formeln besprochen, von denen besonders die Sutherlandsche bedeutenden Eingang gewonnen hat; bei niedrigen Temperaturen scheint sie jedoch zu versagen. Bei höheren Temperaturen als ca. 100° C existieren, soweit mir bekannt, keine Untersuchungen über die Wärmeleitfähigkeit, so daß es unmöglich ist, zu sagen, mit welchem Recht man z. B. die Sutherlandsche Formel extrapolieren darf. Bestimmungen der inneren Reibung, welche bis 183° C gehen, deuten an, daß man sich jedenfalls in einem

gewissen Gebiete mit der Sutherlandschen Formel behelfen kann. Wenn man aber die Wärmeleitfähigkeit bei höheren Temperaturen bestimmen will, z. B. bei den in der Halbwattlampe vorkommenden, so existiert kein Material. Es gibt indessen eine andere Methode, die wir zur Lösung dieses Problems verwenden können, nämlich das mechanische Ähnlichkeitsprinzip von H. Kamerlingh Onnes.[1]) Dieses Prinzip, welches die Theorie der übereinstimmenden Zustände umfaßt, ist von Kamerlingh Onnes selbst dazu verwendet worden, um die innere Reibung von mechanisch ähnlichen Systemen zu vergleichen. Später haben H. Kamerlingh Onnes und ich[2]) die Formeln verwendet bei einer Untersuchung der inneren Reibung verschiedener Stoffe, und haben ihre Gültigkeit geprüft.

Wenn zwei Stoffe als mechanisch ähnliche Systeme betrachtet werden können, so müssen die physikalischen Eigenschaften der Stoffe, z. B. die innere Reibung, in übereinstimmenden Zuständen in einem konstanten Verhältnis zueinander stehen. Dieses konstante Verhältnis kann mit Hilfe des Verhältnisses der Einheiten für Länge, Masse und Zeit in den beiden Systemen berechnet werden.[3]) Die Verhältnisse dieser Einheiten in den beiden Systemen kann wieder mit Hilfe der kritischen Konstanten der beiden Stoffe ausgedrückt werden, indem die kritischen Zustände als übereinstimmende Zustände der beiden Stoffe angenommen werden. Mit Hilfe dieser Theorie fand Kamerlingh Onnes[4]) für die innere Reibung die folgenden Formeln:

$$\frac{\eta_1}{M_1^{1/2} p_{1k}^{3/2} \cdot t_{1k}^{-1/6}} = \frac{\eta_2}{M_2^{1/2} \cdot p_{2k}^{3/2} \cdot t_{2k}^{-1/6}} = \frac{\eta_3}{\ldots} \cdot$$

Wenden wir nun das Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit auf die Wärmeleitfähigkeit in derselben Weise an, so ersieht man leicht, daß für zwei mechanisch ähnliche Systeme in übereinstimmenden Zuständen gilt:

---

1) H. Kamerlingh Onnes, Verh. Kon. Akad. Ar sterd. 21. p. 22. 1881.

2) H. Kamerlingh Onnes u. S. Weber, Comm. of Leiden. No. 134.

3) Eine ausgezeichnete Darstellung des Ähnlichkeitsprinzips findet man auch in dem Buch von I. P. Kuenen: „Die Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten". 1907. p. 143.

4) H. Kamerling Onnes, Comm. of Leiden. Nr. 12. p. 9.

$$\frac{K_1}{M_1^{-1/2} \cdot p_{1k}^{2/3} \cdot t_{1k}^{-1/6}} = \frac{K_2}{M_2^{-1/2} \cdot p_{2k}^{2/3} \cdot t_{2k}^{-1/6}} = \ldots .$$

In diesen Formeln bedeuten M, p_k und t_k bzw. das Molekulargewicht, den kritischen Druck und die kritische Temperatur.

Vergleichen wir in genau derselben Weise für die beiden in übereinstimmenden Zuständen befindlichen Systeme die Wärmemenge, welche der Masse 1 zugeführt werden, um sie 1° zu erwärmen, so erhalten wir:

$$\frac{c_1}{M_1^{-1}} = \frac{c_2}{M_2^{-1}} = \ldots .$$

Aus diesen drei Gleichungen erhält man die folgenden Beziehungen:

$$\frac{K_1}{c_1 \eta_1} = \frac{K_2}{c_2 \eta_2} = \frac{K_3}{c_3 \eta_3} = \ldots = f .$$

Wir haben also in dieser Weise das Gesetz abgeleitet, daß

$$\frac{K}{c_v \cdot \eta}$$

konstant sein muß. Dieses Gesetz, welches gewöhnlich mit Hilfe kinetischer Voraussetzungen abgeleitet wird, kann also auch aus dem Ähnlichkeitsprinzip abgeleitet werden. Wenn f für die verschiedenen Stoffe nicht denselben Wert besitzt, so sind die Systeme nicht mechanisch ähnlich, was z. B. daher rühren kann, daß die Moleküle nicht dieselbe Form haben (einatomige und zweiatomige Stoffe).

Nach dem Vorhergehenden müßte man also erwarten, daß die in der obigen Weise reduzierte Wärmeleitfähigkeit, K_r, der reduzierten Temperatur entsprechend, für alle mechanisch ähnlichen Stoffe gleich sein muß. Von dem vorliegenden Versuchsmaterial ausgehend, können wir dies untersuchen, indem wir die reduzierte Temperatur als Abszisse und die reduzierte Wärmeleitfähigkeit als Ordinate in ein Koordinatensystem wählen. Der Übersichtlichkeit halber ist es jedoch einfacher,

$$\left(\frac{K}{\sqrt{T}}\right)_{\text{red.}}$$

als Ordinate zu wählen. Dieser Ausdruck wird nach dem Vorhergehenden reduziert, indem man ihn multipliziert mit:

$$\frac{\sqrt{T_k}}{M^{-1/6} p_k^{2/3} T_k^{-1/6}} = \sqrt{M} \sqrt[3]{\frac{T_k^3}{p_k^2}}.$$

In der Fig. 2 ist das Ergebnis graphisch dargestellt, indem ich jedoch ein logarithmisches Koordinatensystem gewählt habe. $\log T/T_k$ ist Abszisse, während

$$\log A = \log\left\{\frac{K\sqrt{M}}{\sqrt{T}} \sqrt{\frac{T_k^3}{p_k^2}}\right\}$$

Ordinate ist.

Die für K_0 verwendeten Werte sind die von mir bestimmten, während die Temperaturabhängigkeit im allgemeinen von Eucken ist.

Die verwendeten kritischen Konstanten sind aus der folgenden Tabelle zu ersehen:

	p_k (Atm.)	T_k (K^0)
He	2,26	5,25
Ar	48,00	150,7
Ne[1])	26,86	44,74
H_2	12,93	33,18
O_2	49,70	154,3
N_2	33,50	126,0
CO	35,5	133,6
CO_2	73,0	304,2
CH_4	54,9	191,3

Kleine Änderungen in diesen kritischen Konstanten werden natürlich eine Parallelverschiebung der Kurven bewirken.

Was man in der graphischen Darstellung zunächst bemerkt, ist, daß die einatomigen Stoffe in einer Gruppe liegen, während die zweiatomigen sich in einer anderen Gruppe be-

---

1) Die Werte des kritischen Druckes und der kritischen Temperatur für Neon und Wasserstoff sind neulich experimentell bestimmt worden von H. Kamerlingh Onnes, C. A. Crommelin und P. G. Cath. Comm. of Leiden. No. 151, b. c. Man wird speziell bemerken, daß der kritische Druck des Wasserstoffs bedeutend niedriger als der bis jetzt angenommene Wert ist.

finden. Außerdem bemerkt man, daß alle Kurven parallel sind, mit Ausnahme der Neonkurve.

In der Gruppe der einatomigen Stoffe zeigt sich, daß die Argon- und die Heliumkurven genau in der Verlängerung voneinander liegen, so daß man bei einer Extrapolation der Argonkurve die Heliumkurve trifft. Wenn man daher die

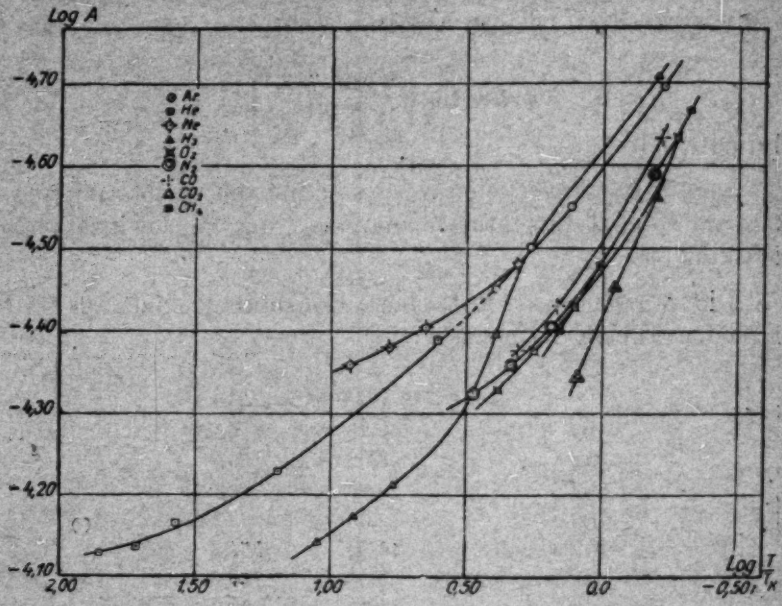


Fig. 2.

Wärmeleitfähigkeit des Argons bei hoher Temperatur bestimmen will, so wird man wahrscheinlich das beste Resultat erreichen, wenn man dieses Diagramm zu der Interpolation verwendet.

Für das Neon habe ich die folgende Bestimmung verwendet, die ich bei einer getrennten Untersuchung der Änderung der Wärmeleitfähigkeit des Neons mit der Temperatur gefunden habe. Das Ergebnis war das folgende:

$T_{abs.}$	$\varkappa_{beob.}$
378,90	0,0001344
273,09	1087
198,72	0879
91,66	0499

Neon fällt nicht vollkommen mit Argon und Helium zusammen, indem die Kurve eine andere Richtung hat. Dies ist sehr bemerkenswert, da keiner der anderen einfachen Stoffe in dieser Weise abweichen. Das kann darauf deuten, daß die molekularen Kräfte beim Neon eine andere Temperaturabhängigkeit als bei den anderen Stoffen besitzen. Neon nimmt indessen auch in anderer Hinsicht eine Sonderstellung ein. So ist z. B. das Neon nach den Untersuchungen von J. J. Thomson als aus zwei isotopen Bestandteilen bestehend aufzufassen, mit den Molekulargewichten 20 und 22.

Im Diagramm nimmt der Wasserstoff eine Sonderstellung ein, indem er bei höheren Temperaturen zu den zweiatomigen Stoffen gehört. Die Kurve ist auf diesem Stück parallel zu den Kurven für Sauerstoff und Wasserstoff. Bei Temperaturen in der Nähe der Temperatur der flüssigen Luft nähert sich indessen die Kurve zu den einatomigen Stoffen, und der niedrigste Punkt (ca. 20° abs.) liegt ungefähr auf der Argonkurve. Die Abweichung ist nicht größer, als daß sie sich eventuell durch die Unsicherheit der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit erklären ließe. Dieser Verlauf der Kurve stimmt mit der Tatsache überein, daß das Wasserstoffmolekül bei niedrigen Temperaturen seine innere Energie verliert. Daß der niedrigste Punkt nicht ganz auf die Argonkurve fällt, kann auch dadurch erklärt werden, daß Wasserstoff und Argon vielleicht doch nicht als ähnliche Systeme betrachtet werden dürfen, wenn auch das Wasserstoffmolekül starr wird.

In der Gruppe der zweiatomigen Stoffe fallen Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd beinahe zusammen, und die Kurven sind parallel zu der Argon- und der Heliumkurve. Wünscht man nun die Wärmeleitfähigkeit des Stickstoffs bei höherer Temperatur durch Extrapolation zu bestimmen, so kann man dies wahrscheinlich am besten erreichen, indem man die Stickstoffkurve parallel zu der Heliumkurve extrapoliert. In diesem Falle trifft man ungefähr das oberste Stück der Wasserstoffkurve. Bei niedrigen Temperaturen scheinen die Kurven für Sauerstoff und Stickstoff sich der Argonkurve zu nähern.

Methan und Kohlensäure sind auch in das Diagramm eingezeichnet. Es scheint, daß die Kohlensäurekurve eine abweichende Richtung hat; da die früheren Bestimmungen der Wärmeleitfähigkeit der Kohlensäure indessen kaum besonders

gut sind, kann dies vielleicht durch Versuchsfehler erklärt werden. Methan fällt in dem Diagramm mit den zweiatomigen Stoffen zusammen; da aber die kritischen Konstanten des Methans sehr schlecht bekannt sind, kann dies auch durch Fehler in diesen Größen verursacht sein.

Bei dem Abschluß dieser Arbeit, die in „Het Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips Gloeilampenfabrieken", Eindhoven, Holland ausgeführt wurde, bitte ich Hrn. Direktor Dr. Ing. G. L. F. Philips meinen besten Dank annehmen zu wollen. Ebenfalls möchte ich Hrn. phil. cand. H. J. Michielsen meinen besten Dank aussprechen für die ausgezeichnete Hilfe, die er mir bei der Vollendung dieser Arbeit geleistet hat.

(Eingegangen 10. Dezember 1917.)

3. *Die kinetische Theorie des osmotischen Druckes und der Raoultschen Gesetze. (Zweite Mitteilung)*; von G. Jäger.

In seiner Arbeit „*Über die osmotisch-kinetische Theorie der verdünnten Lösungen*“ [1]) mach K. Jellinek verschiedene Einwendungen gegen meine Darstellung des osmotischen Druckes und verwandter Erscheinungen, die ich unter obigem Titel veröffentlichte.[2]) Ich hatte eine ausführliche Erwiderung für die „Zeitschrift für physikalische Chemie“ gerade fertig, als die Mitteilung kam, daß infolge Papiermangels das Erscheinen dieser Zeitschrift vorläufig eingestellt werden müsse. Im folgenden möchte ich jene Teile meiner Arbeit bringen, die etwas wesentlich Neues enthalten. Die ausführliche Kritik der Jellinekschen Arbeit und meine eigenen erweiterten Darstellungen hoffe ich nach Wiedererscheinen der „Zeitschrift für physikalische Chemie“ daselbst zum Abdruck bringen zu können.

1. Der osmotische Druck.

Gestützt auf die Abhandlung „Über den Einfluß des Molekularvolumens auf die mittlere Weglänge der Gasmolekeln“ [3]) konnte ich in der Abhandlung „Die Gasdruckformel mit Berücksichtigung des Molekularvolumens“ [4]) zeigen, daß sich die Zustandsgleichung eines verdichteten Gases, dessen Molekeln außer beim Zusammenstoß keine Kräfte aufeinander ausüben, darstellen läßt durch

$$pv = RT\left(1 + \alpha_1 \frac{b}{v} + \alpha_2 \frac{b^2}{v^2} + \alpha_3 \frac{b^3}{v^3} + \ldots\right) = RT(1 + \psi),$$

wenn wir ein Mol des Gases in Betracht ziehen. Haben wir N Mole, so erhalten wir

1) K. Jellinek, Zeitschr. f. physik. Chem. **92**. p. 169—212. 1917.
2) G. Jäger, Ann. d. Phys. **41**. p. 854—865. 1913.
3) G. Jäger, Wien. Ber. **105**. IIa. p. 97—111. 1896.
4) l. c. p. 15—21. 1896.

$$pv = NRT(1 + \psi) ,$$

wobei ψ mit wachsendem v sich der Null nähert, während bei abnehmendem v es immer größer und, bevor v den Wert b (= Molekularvolumen) erreicht, unendlich groß wird.

§ Wir denken uns durch ein verdichtetes Gas eine ideale Ebene gelegt. Durch die Flächeneinheit derselben wird in der Sekunde die Gesamtbewegungsgröße

$$NRT\frac{1+\psi}{v}$$

befördert. Diese Bewegungsgröße setzt sich aus zwei streng voneinander zu unterscheidenden Teilen zusammen. Der erste

$$\frac{NRT}{v}$$

ist jener, den die Molekeln hindurchtragen, indem sie selbst die Ebene passieren; der zweite jener, der infolge bloßer Zusammenstöße, ohne daß dabei die Molekeln die Ebene passieren müssen, hindurchgeht, also infolge jener Erscheinung, die ich in meinen Abhandlungen „*Förderung der Bewegungsgröße*" genannt habe.

Wir definieren einen Durchgang einer Molekel durch die Ebene so, daß dabei der Mittelpunkt der durchgehenden Molekel von einer Seite der Ebene zur anderen gelangt, nicht daß die ganze Molekel die Ebene passieren muß. Während also für letzteren Fall die Molekel zumindest einen Weg gleich ihrem Durchmesser σ zurücklegen müßte, genügt für den von uns definierten ein unendlich kleiner Weg. So oft aber eine Molekel in letzterem Sinne die Ebene passiert, sagen wir, es sei die Bewegungsgröße $m\xi$, falls m die Masse, ξ die Geschwindigkeit der Molekel senkrecht zur Ebene ist, von ihr hindurchgetragen worden.

Das bloße Passieren von Bewegungsgröße ohne Passieren einer Molekel sei durch Fig. 1 erläutert. *EE* ist unsere ideale Ebene. Sie schneidet die Molekel *I*. Die Molekel *II* trifft von links kommend die Molekel *I*. Diese übernimmt durch den Stoß Bewegungsgröße von *I*, fliegt gegen *III* und überträgt Bewegungsgröße auf *III*. Auf diese Weise wird Bewegungsgröße von *II* auf *III*, d. h. durch die Ebene *EE* übergehen, ohne daß in unserem Sinne eine Molekel die Ebene *EE* passiert hat; denn der Mittelpunkt O_1 der Molekel *I*

hat sich rechts von der Ebene EE nur um eine kleine Strecke verschoben. Es braucht wohl nicht eigens darauf hingewiesen zu werden, daß schon beim Stoß von II auf I dieser Durchgang der Bewegungsgröße in dem von uns beschriebenen Falle erfolgt. Dieser Teil der Bewegungsgröße, bezogen auf ein verdichtetes Gas und die Flächeneinheit unserer Ebene EE, besitzt die Größe

$$\frac{NRT}{v}\psi .$$

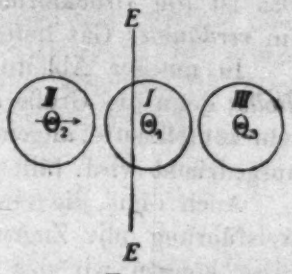


Fig. 1.

Um allé Zweifel zu heben, sei der erste Teil der Bewegungsgröße noch besonders berechnet. Vorerst wollen wir der Übersichtlichkeit halber weniger streng vorgehen; doch soll dieser vereinfachten Darstellung dann sofort die strenge folgen.

Wir denken uns wieder durch das Gas eine ideale Ebene gelegt. Wir nehmen an, daß sich ein Drittel der Gasmolekeln senkrecht zu dieser Ebene, die als yz-Ebene eines rechtwinkligen Koordinatensystems angesehen werden soll, ein Drittel parallel zur y-, ein Drittel parallel zur z-Achse bewegt. Die Ebene werden dann nur Molekeln passieren, die sich senkrecht zu ihr bewegen. Die Weglänge der Molekeln sei l. Jede Molekel macht also eine hin und her gehende Bewegung von der Doppelamplitude l. Es können somit nur die Mittelpunkte jener Molekeln unsere Ebene passieren, die im Mittel nicht mehr als um die Strecke $l/2$ von der Ebene entfernt sind.

Ist die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit n, so nehmen $n/3$ an der Bewegung parallel zur x-Achse teil. Das Volumen, in dem sich jene Molekeln befinden, welche die Flächeneinheit unserer Ebene passieren, ist das Volumen eines Zylinders von der Basis Eins und der Höhe l, indem sich die Grundflächen dieses Zylinders im Mittel um $l/2$ links und rechts von unserer idealen Ebene entfernt befinden. Die Anzahl der am Durchgang teilnehmenden Molekeln ist also $nl/3$. Die Geschwindigkeit der Molekeln sei c, folglich passiert jede c/lmal in der Sekunde die Ebene. Dabei trägt sie eine Bewegungsgröße mc hindurch. Die von sämtlichen Molekeln durch die Flächeneinheit der Ebene in der Sekunde getragene Bewegungsgröße

entspricht dem Drucke p. Es ist somit

$$p = \frac{nl}{3} \cdot \frac{c}{l} \cdot mc = \frac{nmc^2}{3}.$$

Das ist die Druckformel, welche die kinetische Theorie für ein *verdünntes* Gas liefert.

In unserer Ableitung spielt die *Dichte des Gases keine Rolle*; denn die Größe l, die für verdichtete Gase durch eine sehr-komplizierte, allgemein überhaupt noch unbekannte Formel ausgedrückt wird, fällt aus unserer Rechnung heraus.

Auch ohne die einschränkenden Annahmen unserer Beweisführung mit Zugrundelegung der tatsächlichen Verhältnisse können wir das zuletzt gewonnene Resultat ableiten. Wir verallgemeinern die Sache noch dadurch, daß wir ein Gemisch von zwei Gasen annehmen. Wir legen parallel zur yz-Ebene zwei Ebenen durch unser Gas, welche um dx voneinander abstehen. Aus diesen Ebenen schneiden wir die Flächeneinheit derart heraus, daß ein Zylinder von der Grundfläche Eins und der Höhe dx entsteht. Derselbe wird demnach $N_1 dx$ Molekeln des ersten Gases enthalten. Dessen Molekeln besitzen die mittlere Weglänge l_1 und die Geschwindigkeit c_1. Eine jede solche Molekel wird demnach in der Sekunde c_1/l_1 Stöße erfahren. In dem von uns konstruierten Zylinder finden also in der Zeiteinheit

$$\frac{N_1 c_1}{l_1} dx$$

Zusammenstöße derartiger Molekeln statt. Das können wir auch so auffassen, daß in der Zeiteinheit

$$\frac{N_1 c_1}{l_1} dx$$

Molekeln von diesem Zylinder ausfliegen. Von n Molekeln legen $n a e^{-ar} dr$ einen Weg zwischen r und $r + dr$ zurück[1]), wobei wir unter a den reziproken Wert der mittleren Weglänge zu verstehen haben. Von unseren

$$\frac{N_1 c_1}{l_1} dx$$

Molekeln werden demnach

1) Vgl. z. B. G. Jäger, Die Fortschritte der kinetischen Gastheorie. p. 21. Braunschweig 1906.

$$\frac{N_1 c_1 e^{-\frac{r}{l_1}}}{l_1^2} dx\, dr,$$

einen Weg zwischen r und $r + dr$ zurücklegen. Alle Molekeln, deren Bewegungsrichtungen mit der negativen x-Achse einen Winkel ϑ einschließen, derart, daß $r \cos \vartheta > x$ ist, müssen die $y\,z$-Ebene passieren. Die Zahl der Molekeln, die Richtungswinkel zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ haben, ist nun

$$\frac{N_1 c_1 e^{-\frac{r}{l_1}}}{2 l_1^2} dx\, dr \sin \vartheta\, d\vartheta\,.^{1})$$

Die Komponente der Bewegungsgröße, die eine Molekel senkrecht zur $y\,z$-Ebene hat, ist $m_1 c_1 \cos \vartheta$. Die in der Sekunde durch die Ebene getragene Bewegungsgröße ist somit

$$\frac{N_1 m_1 c_1^2 e^{-\frac{r}{l_1}}}{2 l_1^2} dx\, dr \sin \vartheta \cos \vartheta\, d\vartheta\,.$$

Sehen wir von einem bestimmten Winkel ϑ ab, so ergibt die Integration nach ϑ die gesamte übertragene Bewegungsgröße. Diese ist also

$$\frac{N_1 m_1 c_1^2 e^{-\frac{r}{l_1}}}{2 l_1^2} dx\, dr \int_0^{\arccos \frac{x}{r}} \sin \vartheta \cos \vartheta\, d\vartheta$$

$$= \frac{N_1 m_1 c_1^2}{2 l_1^2} e^{-\frac{r}{l_1}} dx\, dr \left[-\frac{\cos^2 \vartheta}{2} \right]_0^{\arccos \frac{x}{r}} = \frac{N_1 m_1 c_1^2}{4 l_1^2} e^{-\frac{r}{l_1}} dx\, dr \left(1 - \frac{x^2}{r^2}\right).$$

Wenn wir diesen letzten Ausdruck nach x innerhalb der Grenzen σ und r integrieren, so finden wir die Bewegungsgröße, die sämtliche Molekeln übertragen, die aus einer Tiefe zwischen $x = \sigma$ und $x = r$ kommen und die Flächeneinheit der $y\,z$-Ebene durchsetzen. Dies ergibt

$$\frac{N_1 m_1 c_1^2}{4 l_1^2} e^{-\frac{r}{l_1}} dr \int_0^r \left(1 - \frac{x^2}{r^2}\right) dx = \frac{N_1 m_1 c_1^2}{4 l_1^2} e^{-\frac{r}{l_1}} dr \left[x - \frac{x^3}{3 r^2} \right]_0^r$$

$$= \frac{N_1 m_1 c_1^2}{6 l_1^2} r e^{-\frac{r}{l_1}} dr\,.$$

---

1) l. c. p. 48.

Wenn wir nun noch den letzten Ausdruck zwischen σ und ∞ integrieren, so erhalten wir die gesamte Bewegungsgröße, die von den Molekeln des ersten Gases in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit der yz-Ebene in der Richtung der negativen x-Achse getragen wird. Danach erhalten wir

$$\frac{N_1 m_1 c_1^2}{6 l_1^2} \int_0^\infty r e^{-\frac{r}{l_1}} dr = \frac{N_1 m_1 c_1^2}{6 l_1^2} \left[-r l_1 e^{-\frac{r}{l_1}} + l_1 \int e^{-\frac{r}{l_1}} dr \right]_0^\infty$$

$$= \frac{N_1 m_1 c_1^2}{6 l_1} \int_0^\infty e^{-\frac{r}{l_1}} dr = \frac{N_1 m_1 c_1^2}{6 l_1} \left[-l_1 e^{-\frac{r}{l_1}} \right]_0^\infty = \frac{N_1 m_1 c_1^2}{6} .$$

Ebensoviel an Bewegungsgröße wie von rechts nach links wird von links nach rechts durch die Ebene getragen. Die Summe beider ist gleich dem Drucke, d. i.

$$p_1 = \frac{N_1 m_1 c_1^2}{3} .$$

Wiederum entspricht das jenem Drucke, den die kinetische Gastheorie für ein verdünntes Gas finden lehrt.

Wir haben dabei nur noch zu bemerken, daß wir die Rechnung durchgeführt haben, als wäre c_1 für alle Molekeln konstant. Diese Bedingung können wir jedoch fallen lassen. Hätten wir etwa in der Volumeinheit ν_1 Molekeln von einer Geschwindigkeit zwischen c_1 und $c_1 + dc_1$, so würden sie einen Druck

$$\pi_1 = \frac{\nu_1 m_1 c_1^2}{3}$$

erzeugen. Analoge Ausdrücke würden wir für die übrigen Geschwindigkeiten erhalten, so daß schließlich

$$p_1 = \sum \pi_1 = \frac{m_1}{3} \sum \nu_1 c_1^2 = \frac{N_1 m_1 \overline{c_1^2}}{3}$$

wird, wobei jetzt $\overline{c_1^2}$ den Mittelwert der Quadrate der Geschwindigkeiten der Molekeln bedeutet.

Wir haben also wie früher durch die vereinfachte, weniger strenge Betrachtungsweise das Resultat erhalten, daß *jener Anteil des Druckes eines komprimierten Gases, der durch das Passieren der Molekeln an einer Ebene erzeugt wird, so berechnet werden kann, als kämen gar keine Zusammenstöße unter den Molekeln vor. Zu diesem Anteil kommt dann noch jener hinzu, welcher durch die Förderung der Bewegungsgröße infolge*

der Zusammenstöße der Molekeln entsteht. Die Summe beider Teile bildet den Druck, der auf die Gefäßwand ausgeübt wird.

Über den Mechanismus, wie das vor sich geht, brauchen wir uns keine Vorstellung zu machen; denn die Gefäßwand bleibt in Ruhe, durch sie wird keine Bewegungsgröße getragen; infolgedessen muß die an die Gefäßwand in der Sekunde abgegebene Bewegungsgröße gleich der oben berechneten sein und das entspricht der Größe des Druckes.

Wir denken uns jetzt das Gefäß durch eine ideale Wand geteilt, die für das erste Gas durchlässig, für das zweite undurchlässig ist. Das erste Gas wird daher das ganze Gefäß gleichmäßig ausfüllen; das zweite soll sich sehr verdünnt nur in einem Teile des Gefäßes befinden. Gleichgewicht wird nur vorhanden sein, wenn in beiden Gefäßteilen das erste Gas denselben Druck ausübt; denn nur so können in einer gegebenen Zeit gleichviel Molekeln die Wand nach beiden Richtungen passieren. Die Anwesenheit des zweiten Gases in einem Teil des Gefäßes ändert daran nichts; denn so oft sich eine Molekel dieses Gases unmittelbar an der Trennungswand befindet, bildet sie in gleicher Weise ein Hindernis für die eintretenden wie für die austretenden Molekeln des ersten Gases. Es ist also nicht möglich, daß das erste Gas einen einseitigen Überdruck auf die Wand ausübt, wohl erfährt die Wand aber durch das zweite Gas einen einseitigen Druck. Dessen Größe können wir leicht durch folgende Überlegung finden.

Wir denken uns unsere Zwischenwand als ideale Ebene EE (Fig. 2), parallel dazu eine zweite Ebene $E'E'$. Die Entfernung beider entspreche dem Halbmesser einer Molekel des zweiten Gases, das sich auf der rechten Seite der Ebene EE befinden soll. Jede Molekel des ersten Gases soll EE ungehindert passieren können. Die Mittelpunkte des zweiten Gases befinden sich stets rechts von der Ebene $E'E'$. Nur dann, wenn eine Molekel die Ebene EE trifft, fällt deren Mittelpunkt mit der Ebene $E'E'$ selbst zusammen. In diesem Falle, und zwar nur in diesem, wird von den Molekeln des zweiten Gases Bewegungsgröße an die Ebene EE abgegeben.

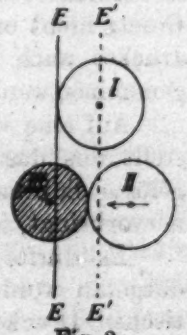


Fig. 2.

Dieses Reflektiertwerden des Mittelpunktes einer Molekel an der Ebene $E'E'$ können wir auch dadurch ersetzen, daß wir annehmen, die Molekel würde ihren Weg nach dem Treffen von EE in derselben Richtung fortsetzen, aber gleichzeitig träte eine andere Molekel, deren Bewegung das genaue Spiegelbild bezüglich der Ebene $E'E'$ ist, in den Gasraum rechts von EE ein.

Wollen wir jetzt den Druck wissen, den die auf die Wand EE auftreffenden Molekeln des zweiten Gases bewirken, so handelt es sich nur darum, genau so wie früher die Bewegungsgröße zu suchen, welche von den Molekeln des zweiten Gases durch die Flächeneinheit der Ebene $E'E'$ in der Sekunde getragen wird. Wie aber bereits gezeigt wurde, berechnet sich dieser Druck so, als wäre nur das verdünnte zweite Gas vorhanden.

Die Förderung der Bewegungsgröße durch die Molekeln des zweiten Gases kommt nämlich nicht in Betracht, da diese, wie aus Fig. 2 leicht ersichtlich ist, durch die Wand EE nicht gehemmt werden können. Es treffe z. B. die Molekel *II* des zweiten Gases auf die Molekel *III* des ersten. Das wird einen Sprung der Bewegungsgröße durch die Ebene EE bewirken. Eine solche Förderung können aber nur die Molekeln des ersten Gases durch die Ebene EE hervorrufen. Da dies von beiden Seiten im selbem Maße geschieht, so darf diese Förderung für die Berechnung des Gesamtdruckes zwar nicht außer acht gelassen werden; ein einseitiger Überdruck kann dadurch jedoch nicht entstehen. Erst wenn das zweite Gas so verdichtet wird, daß es auch für sich allein das Boylesche Gesetz nicht mehr befolgt, muß bei der Berechnung des Überdruckes auch auf die Ausdehnung der Molekeln Rücksicht genommen werden. Diesen Fall ziehen wir aber nicht in Betracht.

Auf eine verdünnte, tropfbar flüssige Lösung angewendet, stellt uns das erste Gas das Lösungsmittel, das zweite die gelöste Substanz dar. Der Überdruck, den das zweite Gas hervorbringt, ist identisch mit dem *osmotischen Drucke*.

Es dürfte durch diese Beweisführung wohl einwandfrei dargetan worden sein, daß wir *für die Berechnung* des osmotischen Druckes so vorgehen können, als wäre das Lösungsmittel gar nicht vorhanden, während die gelöste Substanz allein im gasförmigen Zustande im Gefäß existieren würde.

2. Der innere Druck einer verdünnten Lösung.

Schon in der ersten Mitteilung stellte ich den Satz auf, daß *eine verdünnte Lösung denselben inneren Druck besitzen muß wie das reine Lösungsmittel.*[1]) Dieser Satz ist für die Theorie der Lösungen sehr wichtig, so daß es angebracht erscheint, einen neuen Beweis desselben mitzuteilen. Wir konstruieren uns (Fig. 3) einen Zylinder vom Querschnitt Eins, den in seiner Mitte eine halbdurchlässige Wand in zwei Teile teilt. Die linke Seite F enthalte eine reine Flüssigkeit, für welche die Wand EE durchlässig ist. Die rechte Seite L enthalte in dieser Flüssigkeit verdünnt eine Substanz gelöst, für welche EE undurchlässig ist.

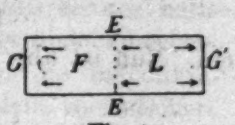


Fig. 3.

Der Druck, unter dem die Molekeln stehen und der gleicherweise von den Molekeln auf die Wand ausgeübt wird, ist gleich der *Summe aus dem äußeren und inneren Drucke*; man nennt ihn passender Weise den *thermischen Druck*. Er ist in den beiden Teilen des Gefäßes verschieden. Die thermischen Druckkräfte, die auf die Mantelfläche unseres Zylindergefäßes wirken, halten sich wegen ihrer allseitigen Symmetrie zur Zylinderachse im Gleichgewicht.

Wie steht es nun mit den Kräften parallel zur Zylinderachse? Sie wirken senkrecht auf die Endflächen G und G' und die Zwischenwand EE des Gefäßes. Der thermische Druck p_w in der reinen Flüssigkeit kann geschrieben werden

$$p_w = p_a + p_i \,,$$

wenn p_a der äußere, p_i der innere Druck ist. Analog sei in der Lösung der thermische Druck

$$p_w' = p_a' + p_i'$$

vorhanden. p_w sucht den Zylinder nach links zu bewegen, p_w' nach rechts. Auf die Zwischenwand wirkt, wie wir früher bewiesen haben, nur der osmotische Druck p, welcher das Gefäß nach links zu treiben sucht. Sämtliche Druckkräfte müssen im Gleichgewichte sein. Wäre dies nicht der Fall, so käme der Zylinder aus rein inneren Kräften in Bewegung,

1) l. c. p. 857.

was gegen das Prinzip der Erhaltung des Schwerpunktes verstoßen würde. Es muß demnach

$$p_w + p = p_w'$$

oder

$$p_a + p_i + p = p_a' + p_i'$$

sein. Nun ist aber

$$p_a' = p_a + p \ ,$$

d. h. der äußere Druck, unter dem die Lösung steht, ist erfahrungsgemäß im Falle des Gleichgewichtes um den osmotischen Druck größer als der äußere Druck für das reine Lösungsmittel. Daraus ergibt sich weiter

$$p_i = p_i' \ ,$$

was zu beweisen war.

Die Sache wird vielleicht durch folgende Überlegung noch durchsichtiger. Wären keine Kohäsionskräfte vorhanden, so müßte der gesamte thermische Druck durch den äußeren Druck im Gleichgewichte gehalten werden. Der Druck der Lösung, gleichviel, ob äußerer oder thermischer, ist um den osmotischen Druck größer als jener des reinen Lösungsmittels. Wir führen nun wieder Kohäsionskräfte ein. Der Unterschied der äußeren Drucke soll sich nicht ändern. Die thermischen Drucke bleiben unverändert. Die äußeren Drucke müssen sich demnach um gleiche Größen verringern, nämlich um den in Lösung und reinem Lösungsmittel gleich großen inneren Druck.

Vielleicht ist es angezeigt, noch einen Blick auf den mechanischen Vorgang beim Drucke auf eine undurchlässige und auf eine halbdurchlässige Wand zu werfen. Infolge der Förderung der Bewegungsgröße macht jede Flüssigkeitsmolekel unmittelbar an der Gefäßwand eine weitaus größere Zahl von Stößen auf diese, als aus dem Boyleschen Gesetze folgen würde. Dies trifft für das Lösungsmittel und die gelöste Substanz in gleicher Weise zu. Bei der halbdurchlässigen Wand gestalten sich aber die Verhältnisse ganz anders, und zwar aus dem Grunde, weil sich an der halbdurchlässigen Wand die Molekeln des Lösungsmittels und des Gelösten nicht in gleicher Weise drängen wie an der undurchlässigen. Wir können nicht feststellen, wie groß der Anteil des Lösungsmittels, wie groß jener des Gelösten beim thermischen Drucke

auf eine für beide undurchlässige Wand ist. Sicher ist nur, daß hier der thermische Druck der gesamten Lösung an der Wand G' (Fig. 3) um den osmotischen Druck größer ist als der thermische Druck des Lösungsmittels an der Wand G. Von einem inneren Drucke des Lösungsmittels an der halbdurchlässigen Wand EE kann man überhaupt nicht sprechen. Deshalb ist der Druck, den das Gelöste auf die halbdurchlässige Wand ausübt, nicht identisch mit dem thermischen, sondern mit dem osmotischen Drucke.

3. Die Dampfspannung verdünnter Lösungen.

Für die Dampfspannungserniedrigung, die eine Flüssigkeit bei Zusatz eines sich lösenden Stoffes erfährt, habe ich in der ersten Mitteilung[1]) zwei Entwicklungen gegeben. Bei der zweiten Beweisführung unterlief ein Fehler, auf welchen K. Jellinek[2]) hingewiesen hat. Es soll daher im folgenden ein neuer und, wie mir scheint, einwurfsfreier Beweis geliefert werden.

Nach Clapeyron und Clausius steht die Verdampfungswärme r einer Flüssigkeit mit der absoluten Temperatur T, dem Drucke des gesättigten Dampfes p, dem spezifischen Volumen des Dampfes v und dem spezifischen Volumen der Flüssigkeit v' in der Beziehung

$$r = T \frac{\partial p}{\partial T}(v - v') . \tag{1}$$

Wir wollen ferner das Boyle-Charlessche Gesetz

$$p v = R T$$

in der Weise benutzen, daß R sich auf die Masseneinheit der Flüssigkeit bezieht. v' soll so klein sein, daß es gegen v vernachlässigt werden kann, so daß wir

$$v - v' = \frac{R T}{p}$$

setzen können. Danach wird Gleichung (1)

$$r = \frac{R T^2}{p} \cdot \frac{dp}{dT}$$

1) l. c. p. 858.
2) l. c. p. 204.

oder

$$\frac{dp}{p} = \frac{r}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}.$$

r soll sich mit der Temperatur so wenig ändern, daß in dieser Gleichung bloß p und T als Variable aufzufassen sind. Durch Integration erhalten wir somit

$$lp = -\frac{r}{R} \cdot \frac{1}{T} + lC,$$

wobei lC eine willkürliche Konstante bedeutet. Die letzte Gleichung läßt sich, indem wir für die Logarithmen die Numeri einführen, auch schreiben

$$p = C \cdot e^{-\frac{r}{RT}}.$$

Ist a die Arbeit, die wir aufwenden müssen, um eine Molekel aus der Flüssigkeit in den Dampf zu bringen, und ist n die Zahl der Molekeln in der Masseneinheit Flüssigkeit, so können wir $r = na$, ferner nach dem Boyle-Charlesschen Gesetze

$$\frac{nm\overline{c^2}}{3} = RT$$

setzen. Danach wird

$$\frac{r}{RT} = \frac{3a}{m\overline{c^2}}$$

und

$$p = C \cdot e^{-\frac{3a}{m\overline{c^2}}}.$$

Um die gewonnene Gleichung für den Dampfdruck p auch aus der kinetischen Theorie herleiten zu können, konstruieren wir uns eine „ideale" Flüssigkeit. Deren Volumen und Verdampfungswärme soll unabhängig von äußerem Drucke und Temperatur sein. Ihr Dampf soll sich wie ein ideales Gas verhalten. Dessen Dichte sei gegenüber jener der Flüssigkeit sehr klein. Für eine solche Flüssigkeit gilt die eben gelieferte Ableitung des Dampfdruckes p vollkommen streng.

Es besteht thermisches Gleichgewicht, wenn in der Zeiteinheit ebensoviel Molekeln aus dem Dampfe in die Flüssigkeit übergehen, wie umgekehrt aus der Flüssigkeit in den Dampf. Ist ξ die Geschwindigkeitskomponente der Molekeln senkrecht zur Flüssigkeitsoberfläche, so ist $N\xi/2$ die Zahl der Molekeln, die in der Zeiteinheit durch die Oberflächen-

einheit in die Flüssigkeit übertreten, wenn N die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit des Dampfes ist, von denen wegen der gleichmäßigen Verteilung der Geschwindigkeiten nach allen Richtungen des Raumes die eine Hälfte gegen die Flüssigkeitsoberfläche, die andere davon wegfliegt. Unter ξ verstehen wir somit den Mittelwert der gegen die Flüssigkeitsoberfläche gerichteten Komponenten ξ.

Um die Zahl der Molekeln zu finden, die in der Zeiteinheit durch die Einheit der Oberfläche unserer Flüssigkeit in den Dampf übergehen, wollen wir wieder vom thermischen Drucke der Flüssigkeit ausgehen. Wir fanden dafür

$$P = \frac{n m \overline{c^2}}{3} (1 + \psi).$$

Wir können diese Gleichung auch auf folgende Weise erhalten. Würden die Molekeln der Flüssigkeit einfach das Boylesche Gesetz befolgen, so könnten wir schließen: Die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit, die eine Geschwindigkeitskomponente zwischen ξ und $\xi + d\xi$ senkrecht zu einer idealen Ebene haben, ist nach dem Maxwellschen Verteilungsgesetze der Geschwindigkeiten

$$\frac{N_1}{a\sqrt{\pi}} e^{-\frac{\xi^2}{a^2}} d\xi \,.^1)$$

N_1 ist die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit, a die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Molekeln. Es passieren somit die Flächeneinheit unserer Ebene in der Sekunde

$$\frac{N_1}{a\sqrt{\pi}} \xi e^{-\frac{\xi^2}{a^2}} d\xi$$

Molekeln. Jede derselben trägt durch die Ebene die Bewegungsgröße $m\xi$, alle zusammen daher

$$\frac{N_1 m}{a\sqrt{\pi}} \xi^2 e^{-\frac{\xi^2}{a^2}} d\xi \,.$$

Dazu kommt noch aber die früher erwähnte „Förderung der Bewegungsgröße", so daß die gesamte Bewegungsgröße, welche die Ebene passiert, durch

1) Vgl. z. B. G. Jäger, Fortschr. usw. p. 14—16.

$$\frac{N_1 m(1+\psi)}{a\sqrt{\pi}} \xi^3 e^{-\frac{\xi^2}{a^2}} d\xi$$

gegeben ist.

Kehren wir wieder von der Bewegungsgröße zur Zahl der in der Zeiteinheit die Flächeneinheit passierenden Molekeln zurück, so haben wir den letzten Ausdruck nur durch $m\xi$ zu dividieren und erhalten

$$\frac{N_1(1+\psi)}{a\sqrt{\pi}} \xi e^{-\frac{\xi^2}{a^2}} d\xi .$$

Jede Molekel muß, um aus der Flüssigkeit in den Dampf übertreten zu können, die Arbeit a leisten. Das kann sie aber nur infolge ihrer kinetischen Energie; d. h. alle Molekeln, deren kinetische Energie

$$\frac{m\xi^2}{2} > a$$

ist, werden übertreten, die anderen werden in die Flüssigkeit zurückkehren. Die Grenze wird also jenes ξ bilden, für das

$$\frac{m\xi^2}{2} = a$$

ist. Dies ergibt

$$\xi = \sqrt{\frac{2a}{m}} .$$

Um daher die Gesamtzahl der übertretenden Molekeln zu finden, haben wir unseren letzten Ausdruck zwischen den Grenzen $\sqrt{2a/m}$ und ∞ zu integrieren, also zu bilden

$$Z = \frac{N_1(1+\psi)}{a\sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{\frac{2a}{m}}}^{\infty} \xi e^{-\frac{\xi^2}{a^2}} d\xi .$$

Die Integration läßt sich leicht durchführen. Es ist ja

$$\int \xi e^{-\frac{\xi^2}{a^2}} d\xi = a^2 \int \frac{\xi}{a} e^{-\frac{\xi^2}{a^2}} d\left(\frac{\xi}{a}\right) = a^2 \int x e^{-x^2} dx$$

$$= -\frac{a^2 x^2}{2} = -\frac{a^2 e^{-\frac{\xi^2}{a^2}}}{2} ,$$

indem wir

$$\frac{\xi}{a} = x$$

eingeführt haben. Setzen wir den gewonnenen Wert in die Gleichung für Z ein, so erhalten wir

$$Z = \frac{N_1(1+\psi)\alpha}{2\sqrt{\pi}} \Bigg| - e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}} \Bigg|_{\sqrt{\frac{2a}{m}}}^{\infty} = \frac{N_1(1+\psi)\alpha}{2\sqrt{\pi}} e^{-\frac{2a}{m\alpha^2}} = \frac{N\bar{\xi}}{2},$$

indem diese Größe auch gleich der Zahl der aus dem Dampfe in die Flüssigkeit übertretenden Molekeln $N\bar{\xi}/2$ sein muß.

Es ist nun weiter[1])

$$\alpha = \sqrt{\frac{2\bar{c}^2}{3\pi}} \quad \text{und} \quad \bar{\xi} = \sqrt{\frac{2\bar{c}^2}{3\pi}},$$

so daß wir unsere Gleichung umformen können in

$$\frac{N}{2}\sqrt{\frac{2\bar{c}^2}{3\pi}} = \frac{N_1(1+\psi)\sqrt{\frac{2\bar{c}^2}{3\pi}}\, e^{-\frac{3a}{m\bar{c}^2}}}{2\sqrt{\pi}}$$

oder

$$N = N_1(1+\psi)e^{-\frac{3a}{m\bar{c}^2}}.$$

Multiplizieren wir diese Gleichung beiderseits mit $m\bar{c}^2/3$, so läßt sie sich auch schreiben

$$\frac{Nm\bar{c}^2}{3} = \frac{N_1 m_1 \bar{c}^2}{3}(1+\psi)e^{-\frac{3ne}{mn\bar{c}^2}},$$

was schließlich durch Einführung des Dampfdruckes p und des thermischen Druckes der Flüssigkeit P ergibt

$$p = Pe^{-\frac{r}{RT}}, \tag{2}$$

also genau dieselbe Gleichung, die wir auf thermodynamischem Wege gefunden haben.

Wir können unsere Ableitung Satz für Satz auf eine verdünnte Lösung anwenden und erhalten

$$p' = P'e^{-\frac{r'}{RT}}, \tag{3}$$

Hier ist für P' der thermische Druck zu setzen, den das Lösungsmittel für sich allein ausübt. Für r' ist die Verdampfungswärme des reinen Lösungsmittels aus der Lösung zu nehmen.

1) l. c. p. 75.

Ich war der unrichtigen Ansicht, daß r' von r verschieden ist. K. Jellinek[1]) hat darauf aufmerksam gemacht und bewiesen, daß $r = r'$ sein muß. Es kann somit nach den Gleichungen (2) und (3) p' von p nur dann verschieden sein, wenn P von P' verschieden ist, und es muß dann

$$\frac{p}{p'} = \frac{P}{P'}$$

sein.

Wir haben nun erstens bewiesen, daß der thermische Druck einer verdünnten Lösung gleich jenem des reinen Lösungsmittels ist. Zweitens hat am thermischen Drucke eine Molekel des Gelösten im Mittel denselben Anteil wie eine Molekel des Lösungsmittels. Das geht ohne weiteres aus unseren früheren Betrachtungen hervor. Wir fanden, daß sich der thermische Druck zusammensetzt aus einem Teil, der nach der kinetischen Formel des Boyle-Charlesschen Gesetzes berechnet wird, und jenem Teil, der aus der Förderung der Bewegungsgröße entspringt. Der erste Teil ist nur von der Zahl der Molekeln, nicht aber von der Natur des Stoffes abhängig. Er ist deshalb im reinen Lösungsmittel und in der Lösung derselbe. Dann muß aber auch der zweite Teil in beiden Flüssigkeiten derselbe sein, und da der Anteil, den die Molekeln des Lösungsmittels nehmen, in derselben Weise entsteht wie im reinen Lösungsmittel, also jede Molekel denselben Betrag liefert, sei es in der Lösung oder im reinen Lösungsmittel, so muß wiederum auch jede Molekel des Gelösten ebensoviel liefern wie eine des Lösungsmittels; denn nur so können sie sich zu dem Resultat gleicher thermischer Drucke in der Lösung und im Lösungsmittel ergänzen.

Haben wir daher n Mole in N Molen gelöst, so erhalten wir die Gleichung

$$\frac{P}{P'} = \frac{N+n}{N}$$

oder nach Gleichung (4)

$$\frac{p}{p'} = \frac{N+n}{N},$$

woraus wir leicht finden

$$\frac{p-p'}{p'} = \frac{(N+n)-N}{N} = \frac{n}{N}.$$

1) l. c. p. 204.

Wir haben also auch auf diesem Wege das Raoultsche Gesetz erhalten.

Es mag nachträglich, indem wir das Raoultsche Gesetz als durch die Erfahrung gegeben betrachten, auf thermodynamischem Wege gezeigt werden, wie dieses mit der Gleichheit der Verdampfungswärmen r und r' steht und fällt. Wir gehen von der Clapeyron-Clausiusschen Gleichung aus. Wie wir bereits früher erwähnt haben, besagt diese, daß

$$r = T\frac{\partial p}{\partial T}(u - u_1)$$

ist. Analog haben wir für die Lösung

$$r' = T\frac{\partial p'}{\partial T}(u' - u_1').$$

Aus dem Raoultschen Gesetze der Dampfspannungserniedrigung

$$\frac{p - p'}{p'} = \frac{n}{N}$$

finden wir

$$p = \frac{N + n}{N}p'.$$

Differenzieren wir diese Gleichung nach T, so bekommen wir

$$\frac{\partial p'}{\partial T} = \frac{N}{N + n}\frac{\partial p}{\partial T}.$$

Ferner nehmen wir für den Dampf das Boyle-Charlessche Gesetz als gültig an. Dann können wir

$$u - u_1 = \frac{RT}{p}, \quad u' - u_1' = \frac{RT}{p'} = \frac{RT}{p}\cdot\frac{N + n}{N} = (u - u_1)\frac{N + n}{N}$$

setzen. Danach wird

$$r' = T\frac{\partial p'}{\partial T}(u' - u_1') = T\frac{\partial p}{\partial T}\cdot\frac{N}{N + n}(u - u_1)\frac{N + n}{N}$$
$$= T\frac{\partial p}{\partial T}(u - u_1) = r.$$

Damit ist der Beweis erbracht, daß die Verdampfungswärme des reinen Lösungsmittels gleich jener der Lösung ist.

Das Gesetz der Siedepunktserhöhung können wir folgendermaßen ableiten. Wir suchen für die Gleichung (3) jene Temperaturerhöhung ΔT, die den Dampfdruck der Lösung p' gleich dem Dampfdrucke p des reinen Lösungsmittels bei der Temperatur T macht. Aus den von uns gemachten An-

nahmen für eine ideale Flüssigkeit ist P von der Temperatur unabhängig. Stellen wir daher die Gleichungen

$$p = Pe^{-\frac{r}{RT}} \quad \text{und} \quad p' = p = P'e^{-\frac{r}{R(T+\Delta T)}}$$

auf, so haben wir unter P und P' Konstanten zu verstehen. Somit ist wieder

$$P = P'\left(1+\frac{n}{N}\right),$$

woraus wir die Gleichung

$$\left(1+\frac{n}{N}\right)e^{-\frac{r}{RT}} = e^{-\frac{r}{R(T+\Delta T)}}$$

erhalten. Für

$$1+\frac{n}{N} \quad \text{schreiben wir} \quad e^{\frac{n}{N}},$$

dann ist

$$e^{\frac{n}{N}-\frac{r}{RT}} = e^{-\frac{r}{R(T+\Delta T)}}$$

oder

$$\frac{n}{N}-\frac{r}{RT} = -\frac{r}{RT\left(1+\frac{\Delta T}{T}\right)} = -\frac{r}{RT}\left(1-\frac{\Delta T}{T}\right);$$

das ergibt weiter

$$\Delta T = \frac{RT^2}{r}\cdot\frac{n}{N},$$

die für die Siedepunktserhöhung bekannte Formel.

(Eingegangen 8. Januar 1918.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

A[illegible]

Werk[illegible]

Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen

und für wissenschaftliche Zwecke.

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

System Pfeiffer, D.R.P.

System [illegible], D.R.P. angemeldet

Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

Neu-konstruktionen nach Angabe.

Vakuummeter a. Reiff, mit direkter Ablesung, D.R.P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen, D.R.P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D.R.P.

Alle Arten von Luftpumpen:

Trockene rotierende Luftpumpen,

Trockene Schieber-luftpumpen,

Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

Kompressionsluftpumpen.

Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–[illegible] m/m Funkenlänge

Eingetragene Fabrik-Marke

Induktoren mit Durchstrahlungsschaltung.

Alle Nebenapparate.

1917. № 23.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 54.

1. *Theoretische und experimentelle Untersuchungen über die Wärmeleitfähigkeit von Gasgemischen;* von *Sophus Weber.*

Wegen der großen Bedeutung der Halbwattlampe für die Beleuchtungstechnik hat die Wärmeleitfähigkeit der Gasgemische ein bedeutendes Interesse erhalten; und um die Verhältnisse bei höherer Temperatur untersuchen zu können, ist es von Bedeutung, diese bei niedriger Temperatur zu kennen, d. h. die kinetische Wärmeleitfähigkeit der Mischung.

Um eine Formel für die Wärmeleitfähigkeit eines Gasgemisches abzuleiten, kann man z. B. eine Methode verwenden, die von M. Knudsen angegeben wurde.[1]) Betrachten wir ein reines Gas, worin zwei parallele Platten A_1 und A_2 mit den Temperaturen t_1' und t_2' im gegenseitigen Abstande b angebracht sind. Es wird angenommen, daß b groß ist im Vergleich zu der mittleren freien Weglänge. Zwischen die Platten und parallel zu ihnen legen wir zwei Ebenen C_1 und C_2, deren Abstand verschwindend ist im Vergleich zu der mittleren freien Weglänge im Gas. Diejenige Wärmemenge Q, welche pro Oberflächeneinheit in der Zeiteinheit zwischen den Platten C_1 und C_2 übergeführt wird, kann dann mit Hilfe der molekularen Wärmeleitfähigkeit, ε, geschrieben werden:

$$Q = \varepsilon . p . \Delta t ,$$

wo p den Druck und Δt die Temperaturdifferenz der durch die Platten in entgegengesetzter Richtung sich bewegenden Moleküle bedeuten. Dieser Ausdruck ist so zu verstehen, daß, wenn die Geschwindigkeit der von rechts kommenden Moleküle so geändert werden würde, daß sie gleich der Geschwindigkeit der von links kommenden Moleküle würde, so würde man an dieser Stelle ein homogenes Gas von der Temperatur t haben. In derselben Weise ist die Temperatur, t_2, der von links kommenden Moleküle aufzufassen. Man hat dann

1) M. Knudsen, Ann. d. Phys. 34. p. 651. 1911.

$\Delta t = t_1 - t_2$. Indem wir Δt als verschwindend im Vergleich zu der absoluten Temperatur des Gases ansehen dürfen, können wir für die Temperatur zwischen den Platten C_1 und C_2 den Wert

$$\frac{t_1 + t_2}{2}$$

verwenden und annehmen, daß die Temperatur sich nach beiden Seiten linear ändert, so daß sie in dem Abstande x_1 rechts der Ebenen gleich t_2 und in einem ebenso großen Abstande links der Ebenen t_1 ist. Die durch die Ebenen gehenden Moleküle werden dann durchschnittlich Geschwindigkeiten besitzen, als ob sie alle von den Abständen x_1 von den Ebenen gekommen wären. Da x_1 natürlich proportional der mittleren freien Weglänge sein muß, erhält man $2x_1 = k_1\lambda$, und da

$$\Delta t = 2x_1 \cdot \frac{dt}{dx},$$

wo dt/dx den Temperaturgradienten zwischen den Ebenen bedeutet, so erhält man

$$\Delta t = k_1 \lambda \cdot \frac{dt}{dx}$$

und hieraus

$$Q = k_1 \varepsilon p \lambda \frac{dt}{dx} = K \frac{dt}{dx},$$

wo K die kinetische Wärmeleitfähigkeit ist. Hieraus folgt

$$K = k_1 \varepsilon p \lambda .$$

Hier ist k_1 ein Faktor, welcher für den Abstand maßgebend ist, in welchem die Eigenschaft (Geschwindigkeit, Energie) vorhanden ist, welche ein Molekül, das zum letzten Male im Abstand λ gestoßen hat, besitzt. Wenn die Geschwindigkeitsübertragung bei gegenseitigem Zusammenstoß der Moleküle bei allen Gasen in derselben Weise vor sich ginge, so müßte k_1 für alle Gase denselben Wert haben. k_1 steht natürlich in naher Beziehung zu dem von Jeans eingeführten Persistenzkoeffizienten.

Wenn wir jetzt diese Methode auf eine Mischung zweier Gase verwenden, so erhalten wir ganz analog, da die einzelnen Moleküle zwischen den Platten C_1 und C_2 nicht zusammenstoßen:

$$Q = \varepsilon_1 p_1 \Delta t_1 + \varepsilon_2 p_2 \Delta t_2 ,$$

wo

$$\Delta t_1 = \alpha' \lambda' \cdot \frac{dt}{dx} \quad \text{und} \quad \Delta t_2 = \alpha'' \lambda'' \frac{dt}{dx},$$

indem λ' und λ'' die mittleren freien Weglängen in der Mischung für die Moleküle 1 und 2 sind.

Wir erhalten hieraus

$$K = \alpha' \varepsilon_1 p_1 \lambda' + \alpha'' \varepsilon_2 p_2 \lambda'' ,$$

und mit leichtverständlichen Bezeichnungen

$$K_1 = \alpha_1 \varepsilon_1 p_1 \lambda_1 \quad \text{und} \quad \varkappa_2 = \alpha_2 \varepsilon_2 p_2 \lambda_2$$

und also

$$K = \frac{\alpha'}{\alpha_1} \cdot \frac{\lambda'}{\lambda_1} \cdot K_1 + \frac{\alpha''}{\alpha_2} \cdot \frac{\lambda''}{\lambda_2} \cdot K_2 .$$

Nun ist nach allgemein bekannten Formeln[1])

$$\lambda_1 = \frac{1}{\pi s_1^2 n_1 \sqrt{2}}, \quad \lambda_2 = \frac{1}{\pi s_2^2 n_2 \sqrt{2}},$$

$$\lambda' = \frac{1}{\pi s_1^2 n_1 \sqrt{2} + \pi \sigma^2 n_2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_2}}}$$

und

$$\lambda'' = \frac{1}{\pi s_2^2 n_2 \sqrt{2} + \pi \sigma^2 n_1 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1}}},$$

wo

$$\sigma = \frac{s_1 + s_2}{2},$$

und s den Moleküldurchmesser, während n die Molekülzahl pro Kubikzentimeter bedeuten. Hieraus folgt:

$$K = \frac{\alpha'}{\alpha_1} \cdot \frac{K_1}{1 + \frac{\sigma^2}{s_1^2} \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{2 m_2}} \cdot \frac{n_2}{n_1}} + \frac{\alpha''}{\alpha_2} \cdot \frac{K_2}{1 + \frac{\sigma^2}{s_2^2} \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{2 m_1}} \cdot \frac{n_1}{n_2}}$$

oder

$$K = \frac{\alpha'}{\alpha_1} \cdot \frac{K_1}{1 + A \frac{p_2}{p_1}} + \frac{\alpha''}{\alpha_2} \cdot \frac{K}{1 + B \frac{p_1}{p_2}},$$

wo p_1 und p_2 die Teildrucke der zwei Gase in der Mischung darstellen.

Betrachten wir jetzt die innere Reibung in derselben Gasmischung. Der molekularen Wärmeleitfähigkeit, ε, ent-

1) Vgl. z. B. G. Boltzmann, Gastheorie. I. p. 70.

sprechend, können wir hier in der folgenden Weise die molekulare Reibung, μ, einführen.

Wir denken uns zwei parallele Platten A und B in einem Gase, wobei der Abstand der Platten sehr viel kleiner als die mittlere freie Weglänge sei. Bewegt sich die Platte B in ihrer eigenen Ebene mit der Geschwindigkeit v, so wird pro Quadratzentimeter und Sekunde an die Platte A die Bewegungsgröße übergeführt:

$$\frac{1}{4} N m \Omega \cdot v = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \sqrt{\frac{273}{T}} \cdot \sqrt{\varrho_0}\, p\, v ,$$

indem ich dieselben Bezeichnungen benutze wie Martin Knudsen. Die molekulare Reibung, μ, setzen wir gleich

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \sqrt{\frac{273}{T}} \cdot \sqrt{\varrho_0} \,.^{1})$$

Betrachten wir nun in derselben Weise wie bei der Wärmeleitfähigkeit zwei parallele Platten A und B in einem Gase, von denen die Platte A sich in seiner eigenen Ebene mit der Geschwindigkeit v bewegt, während die Platte B stillsteht, und legen wir wieder zwei parallele Ebenen C_1 und C_2 so dicht nebeneinander, daß der Abstand zwischen C_1 und C_2 verschwindend im Vergleich zu der mittleren freien Weglänge ist, so finden wir ganz in derselben Weise, indem die Temperatur in der Ableitung durch die Geschwindigkeit, v, ersetzt wird, daß:

$$\eta = k_1\, p\, \mu\, \lambda_0 .$$

Die innere Reibung der Gasmischung wird dann bestimmt durch

$$\eta = \frac{k'}{k_1} \cdot \frac{\eta_1}{1 + A \frac{p_2}{p_1}} + \frac{k''}{k_2} \cdot \frac{\eta_2}{1 + B \frac{p_1}{p_2}} .$$

Wenn wir voraussetzen, daß die Energieübertragung bei den zwei Arten von Molekülen in derselben Weise vor sich geht, so ist $a' = a_1 = a'' = a_2$ und $k' = k_1 = k'' = k_2$, so daß die Formeln für Wärmeleitung und innere Reibung in der Mischung lauten werden

$$\text{(I)} \qquad K = \frac{K_1}{1 + Ax} + \frac{K_2}{1 + B\frac{1}{x}},$$

1) S. Weber, Ann. d. Phys. 54. p. 335. 1917.

und

$$\text{(II)} \qquad \eta = \frac{\eta_1}{1 + A x} + \frac{\eta_2}{1 + B\frac{1}{x}}, \quad \text{wo} \quad \frac{p_2}{p_1} = x .$$

Die Werte von A und B sind durch die Ausdrücke bestimmt:

$$A = \left(\frac{s_1 + s_2}{2 s_1}\right)^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{2 m_2}}, \quad \text{und} \quad B = \left(\frac{s_1 + s_2}{2 s_2}\right)^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{2 m_1}}.$$

A und B können also mit Hilfe der Molekulargewichte und der Molekulardurchmesser s_1 und s_2 berechnet werden. Diese können wieder berechnet werden, wenn man die innere Reibung, die Dichte, die Konstante C in der Sutherlandschen Formel usw. kennt.

Die Formel (I) ist früher in anderer Weise von Frl. Wassiljewa[1]) abgeleitet worden, während die Formel (II) in der Form mit der Formel von Thiesen[2]) übereinstimmt. Thiesen hat jedoch nicht die Werte der Konstanten A und B bestimmt, indem er die Formel nicht molekularkinetisch ableitete, und hat deshalb nicht gesehen, daß die Konstanten in den beiden Formeln dieselben sein müssen. Die Formel für die innere Reibung von Thiesen ist besonders von K. Schmitt[3]) untersucht worden, indem er sie auf das vorliegende Material verwendet hat. Er fand, daß die Formel im allgemeinen die Beobachtungen recht gut darstellt, indem es immer möglich war, mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate Werte für A und B zu finden, so daß die maximalen Abweichungen im allgemeinen 1 Proz. nicht überschritten. In der untenstehenden Tabelle ist eine Zusammenstellung der Werte von A und B für verschiedene Mischungen gegeben.

Gasmischung	II		III		IV	
	$A_{ber.}$	$B_{ber.}$	A_η	B_η	A_K	B_K
O_2–H_2	2,37	0,915	0,373	1,362	3,064	1,379
O_2–N_2	1,075	0,935	0,456	2,443	—	—
N_2–H_2	2,16	0,960	0,230	3,57	—	—
Ar–He	1,62	1,165	0,343	2,032	0,383	2,918
He–H_2	1,56	0,698	1,167	0,875	—	—
H_2–CO_2	1,010	2,56	1,461	0,305	2,70	0,40
N_2–Ar	0,858	1,190	—	—	1,07	0,95

1) A. Wassiljewa, Physik. Zeitschr. 5. p. 737. 1904.
2) M. Thiesen, Verh. d. D. Physik. Ges. 4. p. 348. 1902.
3) K. Schmitt, Ann. d. Phys. 30. p. 406. 1909.

In Kolonne I ist die Mischung angegeben; in II die nach obigen Formeln berechneten Konstanten A und B; in III die aus den Bestimmungen der inneren Reibung berechneten Werte von A und B, und in Kolonne IV die mit Hilfe der Wärmeleitfähigkeit gefundenen Werte. Die Zahlen der Kolonne III stammen für die ersten Mischungen von K. Schmitt; die Werte der He-H_2-Mischung sind von den Bestimmungen von A. Gille[1]) genommen. Die Zahlen für die H_2-CO_2-Mischung habe ich mit Hilfe der Beobachtungen von Breitenbach[2]) berechnet. Mit diesen Konstanten ist die größte Abweichung kleiner als 1 Proz. Die Zahlen der Kolonne IV stammen bzw. von A. Wassiljewa (O_2-H_2), Johs. Wachsmuth[3]) (Ar-He) und mir (vgl. später). Die Abweichung zwischen den beobachteten und berechneten Werten beträgt bei Wassiljewa und Wachsmuth maximal ca. 8 Proz. Wachsmuth fand jedoch bessere Übereinstimmung bei Benutzung imaginärer Werte für A und B.

Wenn man die Zahlen der verschiedenen Kolonnen vergleicht, so sieht man, daß die Übereinstimmung ziemlich schlecht ist, besonders, wenn die Molekulargewichte der beiden Komponenten stark voneinander abweichen. Auch bei der Mischung O_2-N_2 ist die Abweichung sehr groß. In diesem Falle sind jedoch die Konstanten sehr schlecht bestimmt, indem die beobachtete Reibung bei dieser Mischung nur sehr wenig abweicht von derjenigen, die man bei der Berechnung der Reibung in der Mischung nach der gewöhnlichen Mischungsregel erhalten würde. In diesem Falle kann man den Werten A und B überhaupt keine Bedeutung zuschreiben, was man auch direkt aus den Schmittschen Zahlen für die Mischung O_2-N_2 ersieht, indem er A und B mit Hilfe von Messungsreihen bei 15°, 100° und 183° bestimmt hat. Er fand die folgenden Zahlen:

	A_η	B_η
15°	0,456	2,443
100°	0,93	1,10
183°	0,48	2,32

Jedoch ändert sich dieses Verhältnis, wenn wir Messungsreihen betrachten, wo der beobachtete Wert erheblich ab-

1) A. Gille, Ann. d. Phys. 48. p. 779. 1915.
2) A. Breitenbach, Ann. d. Phys. 5. p. 166. 1901.
3) J. Wachsmuth, Physik. Zeitschr. 9. p. 235. 1908.

weicht von demjenigen, den man nach der Mischungsregel zu erwarten hätte. In diesem Falle, z. B. Sauerstoff–Wasserstoff und Stickstoff–Wasserstoff usw., darf man wohl annehmen, daß A und B mindestens mit 20 Proz. Genauigkeit bekannt sind. Sieht man indessen in der Tabelle nach, so bemerkt man, daß dies nicht den Unterschied der berechneten und beobachteten Werte erklären kann. Es müssen also Faktoren vorhanden sein, welche die Theorie in dieser einfachen Form nicht berücksichtigt hat.

Gehen wir jetzt dazu über, die Wärmeleitfähigkeitsbestimmungen der Kolonne IV zu betrachten, so zeigt es sich, daß das Material gering ist. Für die O_2–H_2-Mischung stimmen die mit Hilfe der Wärmeleitfähigkeit berechneten Werte von A und B weder mit den theoretischen noch mit den aus der Reibung bestimmten Werten überein, vielleicht doch am besten mit den theoretischen, während die Konstanten der Ar–He-Mischung am ehesten mit den aus der Reibung bestimmten übereinzustimmen scheinen.

Die Unterschiede sind so groß, daß eine Ursache vorhanden sein muß, welche die Theorie nicht berücksichtigt hat, oder eine Voraussetzung, die nicht erfüllt ist. Man muß dann annehmen, daß es daran liegen wird, daß die Geschwindigkeitsübertragung nicht in derselben Weise zwischen schweren Molekülen gegenseitig und zwischen schweren und leichten Molekülen vor sich geht. In diesem Falle werden α_1, α' ... und k_1, k' nicht Konstanten sein, sondern Funktionen des Mischungsverhältnisses. Daß die Geschwindigkeitsübertragung nicht in gleicher Weise vor sich geht, müßte man dann so verstehen, daß Energiegleichgewicht zwischen z. B. den leichten Wasserstoffmolekülen und den schweren Kohlensäuremolekülen nicht zustande kommt, wenn in der Mischung ein Temperatur- oder Geschwindigkeitsgefälle vorhanden ist. In diesem Falle müßte man einen Akkommodationskoeffizient für die beiden Molekülarten einführen analog zu dem Akkommodationskoeffizienten relativ zu einer festen Oberfläche. Jeans hat einen Versuch in dieser Richtung gemacht, indem er den sogenannten Persistenzkoeffizienten eingeführt hat. Er zeigt zunächst, daß man nicht annehmen darf, daß ein Molekül diejenige Eigenschaft (z. B. Bewegungsmenge oder Energie) besitzt, welche dem Orte entspricht, wo es zum letzten Male einen Zusammen-

stoß erlitten hat, wenn in dem Gase ein Geschwindigkeits- oder Temperaturgefälle existiert. Er zeigt in dieser Weise, daß man in der Formel der inneren Reibung die mittlere freie Weglänge λ durch $f'\lambda$ zu ersetzen hat, wo

$$f' = \frac{1}{1 - \frac{1}{4}\Theta},$$

und $\Theta = 0{,}406$. Θ wird nach Jeans der Persistenzkoeffizient genannt.

J. P. Kuenen[1]) hat nun die Jeansche Theorie weiter geführt, indem er gezeigt hat, daß der Persistenzkoeffizient einer Mischung von dem Mischungsverhältnis und von den Massen der beiden Moleküle abhängt. Es zeigt sich dann, daß der Persistenzkoeffizient eine bedeutende Rolle spielen kann in einer Mischung aus schweren und leichten Molekülen. Die von Kuenen abgeleiteten Formeln sind sehr kompliziert, weshalb ich hier nicht näher auf ihre Ableitung eingehen werde; ich erwähne nur, daß es mit Hilfe des Persistenzkoeffizienten gelungen ist, das Maximum der inneren Reibung von der Mischung CO_2-H_2 zu erklären. Die Größe des Maximums sowie die Lage derselben stimmen auch recht gut.[2])

Mit Hilfe der Kuenenschen Formel für den Persistenzkoeffizienten für die verschiedenen Arten von Molekülen in der Mischung ist es ein Leichtes, zu sehen, welchen Einfluß diese ausüben werden in unseren Formeln für die Wärmeleitung und die innere Reibung. Kuenen fand[3]), indem ich die früheren Bezeichnungen verwende, den Persistenzkoeffizienten der Moleküle 1, f'_1, zu

$$f_1' = 1 : \left\{1 - \frac{1}{2}\Theta\frac{\lambda'}{\lambda_1} - a n_2 \pi \sigma^2 \lambda'\right\},$$

und denjenigen der Moleküle 2 zu

$$f_2' = 1 : \left\{1 - \frac{1}{2}\Theta\frac{\lambda''}{\lambda_2} - b n_1 \pi \sigma^2 \lambda''\right\},$$

---

1) J. P. Kuenen, Comm. of Leiden. Nr. 28, 36 und 38 Suppl.

2) Wendet man die Formel von Puluj an (vgl. z. B. O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, p. 200), welche durch Mittelwertbildung in ziemlich roher Weise abgeleitet worden ist, so findet man auch das Maximum. Sowohl die Größe wie die Lage stimmen recht gut (vgl. z. B. Ernst Thomsen, Diss. Kiel 1911). Wenn man eine ähnliche Methode verwendet, um eine Formel für die Wärmeleitfähigkeit einer Gasmischung abzuleiten, so kommt man jedoch zu ganz falschen Resultaten.

3) J. P. Kuenen, Comm. of Leiden, Nr. 28 p. 7 Suppl.

wo a und b zwei Konstanten sind, die aus m_1 und m_2 zu bestimmen sind. Θ ist der Jeansche Persistenzkoeffizient eines reinen Gases.

Führen wir f_1' und f_2' in unsere früheren Formeln ein, so müssen wir λ' durch $f_1'\lambda'$ und λ'' durch $f_2'\lambda''$ ersetzen. Hieraus erhalten wir:

$$K = \alpha' \varepsilon_1 p_1 \lambda' f_1' + \alpha'' \varepsilon_2 p_2 \lambda'' f_2' .$$

Da

$$K_1 = \alpha' \varepsilon_1 p_1 \lambda_1 \frac{1}{1 - \frac{1}{4}\Theta} \quad \text{und} \quad K_2 = \alpha'' \varepsilon_2 p_2 \lambda_2 \frac{1}{1 - \frac{1}{4}\Theta}$$

ist, so sieht man leicht, daß

$$K = \frac{K_1}{1 + A\frac{p_2}{p_1}} + \frac{K_2}{1 + B\frac{p_1}{p_2}},$$

wo A_1 und B_1 zwei Konstanten sind, die durch m_1, m_2, ε_1 und ε_2 samt Θ bestimmt sind.

Es zeigt sich also, daß nur A und B verändert sind, während die Form der Formeln dieselbe geblieben ist; dies gilt natürlich auch für die innere Reibung. Da man annehmen muß, daß der Persistenzkoeffizient in derselben Weise in die Wärmeleitfähigkeit und die innere Reibung eingeht, so müssen A_1 und B_1 dieselben sein, wenn sie aus der Wärmeleitfähigkeit und aus der inneren Reibung bestimmt werden. Da dies jedoch nicht der Fall ist, wie die Tabelle p. 5 zeigte, und da die Berechnung mit dem Persistenzkoeffizienten doch nicht exakt durchgeführt werden kann, so ist es augenblicklich wahrscheinlich das Zweckmäßigste, diese einfachen Formeln für die Wärmeleitung und die innere Reibung beizubehalten und A und B empirisch aus den Beobachtungen zu bestimmen, indem wir dann die Formeln als Interpolationsformeln betrachten.

Einen wertvollen Beitrag zu der theoretischen Lösung der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit und inneren Reibung gab Chapman.[1]) Er führt die statistische Berechnung für einatomige, symmetrische Moleküle in drei Fällen, nämlich erstens, wenn die Moleküle absolut elastische Kugeln sind, zweitens, wenn die Moleküle starre Kugeln sind, zwischen denen anziehende Kräfte wirken, und drittens, wenn die Moleküle

1) S. Chapman, Trans. Roy. Soc. A. 216. p. 279. 1916.

Kraftzentren sind, welche aufeinander mit Kräften proportional zu r^n sind. Er findet hieraus außerordentlich komplizierte Formeln für die innere Reibung und den Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten. Das Resultat im zweiten Falle ist

$$\eta_{12} = \frac{E p_1^2 + F p_1 p_2 + G p_2^2}{\frac{E}{\eta_1} p_1^2 + F_1 p_1 p_2 + \frac{G}{\eta_2} p_2^2}$$

und

$$K_{12} = \frac{5}{2}(C_v)_{1,2} \frac{E' p_1^2 + F' p_1 p_2 + G' p_2^2}{\frac{E'}{\eta_1} w_1 p_1^2 + F_1' p_1 p_2 + \frac{G'}{\eta_2} w_2 p_2^2},$$

wo

$$(C_v)_{1,2} = \frac{p_1 w_1 C_{v,1} + p_2 w_2 C_{v,2}}{w_1 p_1 + w_2 p_2}.$$

In diesen Formeln bedeuten w_1 und w_2 die Dichten der beiden Stoffe, während E, F, G und E', F', G' und F_1' Konstanten sind, die bestimmt werden können mit Hilfe von η_1, η_2 und der Diffusionskonstante $D_{1,2}$ samt einer unbekannten Konstante k_1, welche von den Kräften zwischen den Molekülen abhängt. E', F', G' und F_1' sind jedoch viel kompliziertere Funktionen als E, F, G und F_1, so daß die Berechnung dieser Konstanten sehr schwierig ist, um so mehr, als k_1 aus den Beobachtungen bestimmt werden muß. Chapman hat die große Rechenarbeit für die innere Reibung der Mischung Argon-Helium durchgeführt und findet recht gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten; die Formel für die innere Reibung gibt auch die Größe und Lage des Maximums gut wieder.

Da indessen diese rationelleren Formeln nur für einatomige Gase gelten und außerdem sehr kompliziert sind, und da die einfacheren Formeln im allgemeinen die gefundenen Resultate mit hinreichender Genauigkeit darstellen können, so werde ich, bevor ich zu den Versuchen übergehe, diese etwas näher betrachten.

Nach diesen hat man

$$K = \frac{K_1}{1 + Ax} + \frac{K_2}{1 + B\frac{1}{x}} \quad \text{und} \quad \eta = \frac{\eta_1}{1 + Ax} + \frac{\eta_2}{1 + B\frac{1}{x}},$$

wo

$$x = \frac{p_1}{p_2}.$$

Da $K_1 = f c_{v,1} \cdot \eta_1$ und $K_2 = f c_{v,2} \cdot \eta_2$, so erhalten wir

$$K = f c_{v,1} \cdot \frac{\eta_1}{1 + A x} + f c_{v,2} \frac{\eta_2}{1 + B \frac{1}{x}},$$

woraus hervorgeht, daß nach diesen Formeln keine Beziehung von der Form

$$K = f \cdot \frac{m_1 c_{v,1} + m_2 c_{v,2}}{m_1 + m_2} \cdot \eta$$

besteht, wie man es erwarten könnte in Analogie zu den reinen Gasen. Für die Mischung O_2-H_2, Ar-He und H_2-CO_2 ist dies auch nicht der Fall, indem f, in dieser Weise berechnet, zwischen 1,8 und 4,0 für eine und dieselbe Mischung variiert.

Wenn man nach diesen Formeln untersuchen will, ob ein Maximum oder Minimum in der Wärmeleitfähigkeit der Mischung vorhanden ist, so kann man dies am bequemsten in der folgenden Weise machen: Es sei K_1 größer als K_2 und die Formel sei so geschrieben, daß $K = K_1$ für $x = 0$. Hieraus findet man:

$$\left(\frac{dK}{dx}\right)_{x=0} = -A K_1 + \frac{K_2}{B}.$$

Wenn

$$\left(\frac{dK}{dx}\right)_{x=0} > 0$$

ist, so existiert ein Maximum.

Durch eine einfache Rechnung findet man hieraus, daß keine der gewöhnlichen, bekannten Gasmischungen ein Maximum oder Minimum der Wärmeleitfähigkeit gibt, wenn die theoretischen Werte von A und B verwendet werden.

Ich werde nun dazu übergehen, ein paar einzelne Gasmischungen näher zu betrachten.

Betrachten wir zunächst die Luft. In einer früheren Abhandlung[1]) habe ich K_0 für Sauerstoff gleich $576{,}8 \cdot 10^{-7}$ und K_0 für Stickstoff gleich $566{,}0 \cdot 10^{-7}$ gefunden, samt K_0 für trockene, kohlensäurefreie Luft gleich $568{,}0 \cdot 10^{-7}$. Nehmen wir jetzt an, daß die Luft aus 21 Proz. O_2 und 79 Proz. N_2 besteht, und berechnen wir K_0 für Luft nach der Mischungsregel, so finden wir $568{,}3 \cdot 10^{-7}$, also etwas größer als der be-

1) S. Weber, Ann. d. Phys. 54. p. 446. 1917.

obachtete Wert. Wenn wir aber berücksichtigen, daß auch 1 Proz. Argon in der Luft vorhanden ist, wird K_0 etwas kleiner. Mit Hilfe der gewöhnlichen Mischungsregel kann man auch mit großer Genauigkeit die innere Reibung der O_2-N_2-Mischung berechnen.

Die Wärmeleitung der Mischung O_2-H_2 ist von Frl. Wassiljewa untersucht. Werden ihre Resultate graphisch dargestellt, so zeigt es sich, daß man mit ziemlich großer Genauigkeit K_0 bei einem jeden Mischungsverhältnis bestimmen kann. Da K_0 für Stickstoff und Sauerstoff nur sehr wenig voneinander abweichen, so wäre es von Interesse, zu sehen, ob die Mischung N_2-H_2 stark von der Mischung O_2-H_2 abweicht.

Um dies zu untersuchen, stellte ich eine Mischung mit 42,60 Proz. Wasserstoff (Volumprozente) durch Mischung von reinem, elektrolytischen Wasserstoff mit reinem Stickstoff her. Die Wärmeleitung wurde mit dem früher beschriebenen Apparat I[1]) bestimmt. Die Messungen sind aus der folgenden Tabelle zu ersehen.

p in cm	t	L	$L_{korr.}$
26,82	10,397	0,006380	0,006402
15,21	10,426	6363	6401
8,97	10,459	6342	6397
5,057	10,552	6288	6401
„	6,439	6233	6345

In dieser Tabelle steht in der ersten Kolonne der Druck in Zentimetern, in der zweiten Kolonne der Temperaturunterschied Δt, zwischen dem Platindraht und der Umgebung, deren Temperatur 0° C war; in Kolonne 3 steht $L = Q - S$, wo Q die vom Draht abgegebene Wärmemenge in gr cal/sec grad bedeutet, während S die Strahlung darstellt, welche aus der Formel für die Gesamtstrahlung des Platins und aus den Dimensionen des Apparates zu bestimmen sind. In Kolonne 4 steht $L_{korr.}$, welche aus L hervorgeht nach Korrektion für den Temperatursprung. Hieraus findet man $L_{korr.} = 0{,}006400$ für $\Delta t = 10{,}45$. Mit Hilfe der zwei letzten Beobachtungen erhält man hieraus $L_{korr.} = 0{,}006258$ für $\Delta t = 0$, was $K_0' = 1469{,}4 \cdot 10^{-7}$ ergibt. Nach Anbringung der Korrektionen wegen der Ableitung durch die Sonden und wegen der Dicke der Glaswand wird

1) S. Weber, Ann. d. Phys. 54. p. 344. 1917.

$$K_0 = 1471 \,.\, 10^{-7} \,.$$

Aus den Messungen Wassiljewas erhält man für die entsprechende Mischung O_2-H_2

$$K_0 = 1590 \,.\, 10^{-7} \,,$$

also einen Unterschied von ca. 8 Proz.

Da ich nur diese eine Mischung untersucht habe, so ist nicht genügend Material vorhanden zur Bestimmung der Konstanten A und B.

Eine der Gasmischungen, die von Interesse sind, ist die Mischung H_2-CO_2; denn hier hat man eine Mischung aus leichten Wasserstoffmolekülen und schweren Kohlensäuremolekülen. Aus der Tabelle p. 5 ist ersichtlich, daß die beobachteten Konstanten, wie sie für diese Mischung mit Hilfe der beobachteten Werte der inneren Reibung bestimmt werden, in hohem Grade von den theoretischen Werten abweichen; dies müßte man auch nach der Persistenztheorie erwarten. Wenn nun, wie oben erwähnt, der Persistenzkoeffizient in derselben Weise in die innere Reibung und die Wärmeleitfähigkeit eingeht, müßte man erwarten, dieselben Konstanten mit Hilfe der beobachteten Werte der Wärmeleitfähigkeit von der Mischung zu finden. Dies ist jedoch, wie wir es im folgenden sehen werden, nicht der Fall.

Die verwendeten Mischungen wurden durch sorgfältige Mischung von reinem Wasserstoff und Kohlensäure hergestellt.

Bevor ich zu der Besprechung des Beobachtungsmaterials übergehe, werde ich zunächst den Temperatursprung in einer Mischung betrachten. Versuchen wir, einen angenäherten Ausdruck für den Temperatursprung in einer Mischung zu bestimmen, indem wir die besonderen Verhältnisse an einer festen Wand betrachten. Die zwei Molekülarten seien mit 1 und 2 bezeichnet.

In der Nähe des heißen Drahtes können wir dann vier Molekülgruppen unterscheiden, nämlich für die Molekülart 1 diejenige Gruppe, welche in der Richtung auf die Platte zu kommt, und die Gruppe, welche sich von der Platte fortbewegt, samt den beiden entsprechenden Gruppen für die Molekülart 2. Es haben diese vier Molekülgruppen bzw. die Temperaturen t_1 und ϑ_1 samt t_2 und ϑ_2, während die Tem-

peratur des Drahtes T sei. Wenn die Akkommodationskoeffizienten der zwei Molekülarten gegen die feste Wand bzw. a_1 und a_2 sind, so findet man

$$\vartheta_1 = t_1 + a_1 (T - t_1) \quad \text{und} \quad \vartheta_2 = t_2 + a_2 (T - t_2).$$

Die Luftschicht dicht an der Platte habe nun die Temperatur t, wo

$$t = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \cdot \frac{t_1 + \vartheta_1}{2} + \frac{n_2}{n_1 + n_2} \cdot \frac{t_2 + \vartheta_2}{2}.$$

Der Temperatursprung Δt ist dann

$$\Delta t = T - t = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \left\{ T - \frac{t_1 + \vartheta_1}{2} \right\} + \frac{n_2}{n_1 + n_2} \cdot \left\{ T - \frac{t_2 + \vartheta_2}{2} \right\}.$$

Da nach den ersten Gleichungen

$$T = t_1 + \frac{\vartheta_1 - t_1}{a_1} = t_2 + \frac{\vartheta_2 - t_2}{a_2},$$

so erhält man

$$\Delta t = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \cdot \frac{2 - a_1}{2 a_1} (\vartheta_1 - t_1) + \frac{n_2}{n_1 + n_2} \cdot \frac{2 - a_2}{2 a_2} (\vartheta_2 - t_2).$$

Nun ist aber $\varepsilon_1 p_1 (\vartheta_1 - t_1)$ die Wärmemenge, die pro Quadratzentimeter und pro Sekunde von den Molekülen 1 von der Platte weggeführt wird. Diese Wärmemenge ist aber nach der Ableitung p. 482 auch gefunden zu

$$\alpha' \varepsilon_1 p_1 \lambda' \frac{dt}{dx},$$

so daß wir erhalten

$$\varepsilon_1 p_1 (\vartheta_1 - t_1) = \alpha' \varepsilon_1 p_1 \lambda' \frac{dt}{dx}$$

oder

$$\vartheta_1 - t_1 = \alpha' \lambda' \frac{dt}{dx}.$$

In derselben Weise findet man

$$\vartheta_2 - t_2 = \alpha'' \lambda'' \frac{dt}{dx}.$$

Hieraus

$$\Delta t \frac{dx}{dt} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \cdot \frac{\lambda'}{\lambda_1} \cdot \alpha' \lambda_1 \cdot \frac{2 - a_1}{2 a_1} + \frac{n_2}{n_1 + n_2} \cdot \frac{\lambda''}{\lambda_2} \cdot \alpha'' \lambda_2 \cdot \frac{2 - a_2}{2 a_2},$$

indem λ_1 und λ_2 die mittleren freien Weglängen in den Gasen 1 und 2 bei den Drucken p_1 und p_2 bedeuten.

Diese Gleichung ergibt

$$\Delta t \frac{dx}{dt} = \gamma_{1,2} = \frac{p_1}{p_1 + p_2} \cdot \frac{1}{1 + A\frac{p_2}{p_1}} \cdot \gamma_1 + \frac{p_2}{p_1 + p_2} \cdot \frac{1}{1 + B\frac{p_1}{p_2}} \cdot \gamma_2$$

oder

$$\gamma_{1,2}(p_1 + p_2) = \frac{\gamma_1 p_1}{1 + A\frac{p_2}{p_1}} + \frac{\gamma_2 p_2}{1 + B\frac{p_1}{p_2}},$$

indem γ_1 und γ_2 den Temperatursprung in den reinen Gasen 1 und 2 bedeuten, während $\gamma_{1,2}$ der Temperatursprung in der Mischung ist.

Da $\gamma_1 p_1$ und $\gamma_2 p_2$ zwei Konstanten sind, so sieht man, daß der Temperatursprung der Mischung, $\gamma_{1,2}$, umgekehrt proportional zu dem Drucke der Mischung, $p_1 + p_2$, ist. Da $\gamma_1 p_1$ und $\gamma_2 p_2$ nach früheren Bestimmungen für Kohlensäure und Wasserstoff bekannt sind, so können wir nach dieser Formel $\gamma_{1,2}$ berechnen.

In den folgenden Tabellen sind die Messungen für verschiedene Mischungen von Kohlensäure und Wasserstoff angegeben nebst den sich daraus ergebenden Werten von

$$\frac{L_0 - L_n}{L_n} \cdot p = g_{1,2},$$

indem

$$\gamma_{1,2} \cdot (p_1 + p_2) = g_{1,2} \cdot \frac{\ln \frac{R}{r_0}}{\frac{1}{R} + \frac{1}{r_0}}.$$

Mischungen von Kohlensäure und Wasserstoff gemessen mit dem Apparat I.

M. I. 92,47 Proz. CO_2, 7,53 Proz. H_2.

p in cm	Δt	L	$\frac{L_0 - L_n}{L_n} \cdot p$	$L_{korr.}$
73,50	6,717	0,0020306		0,0020311
63,14	6,746	20212		20218
51,49	6,773	20130		20137
38,53	6,804	20038		20047
26,71	6,834	19947		19960
14,97	6,871	19840		19864
7,44	6,903	19747		19795
3,70	6,934	19657		19753
1,395	6,997	19479		19730
0,576	7,131	19105	0,0197	
0,311	7,310	18643	0,0181	
0,162	7,660	17807	0,0178	

$$L_{korr.} = 0{,}0019775\{1 + 0{,}00036\, p_{cm}\} \quad \text{für} \quad \Delta t = 6{,}77,$$

woraus

$$K_0 = 447{,}7\{1 + 3{,}6 \cdot 10^{-4} p_{cm}\} \cdot 10^{-7}.$$

M. II. 90,596 Proz. CO_2, 9,404 Proz. H_2.

p in cm	Δt	L	$\frac{L_0 - L_n}{L_n} \cdot p$	$L_{korr.}$
72,72	6,353	0,0021552		0,0021558
53,53	6,398	21401		21409
36,92	6,435	21277		21288
19,89	6,479	21135		21156
9,23	6,515	21015		21060
4,39	6,545	20920		21013
1,202	6,636	20638	0,0195	

$$L_{korr.} = 0{,}0021005\{1 + 0{,}00036\, p_{cm}\} \quad \text{für} \quad \Delta t = 6{,}42,$$

woraus

$$K_0 = 476{,}6\{1 + 3{,}6 \cdot 10^{-4} p_{cm}\} \cdot 10^{-7}.$$

M. III. 82,989 Proz. CO_2, 17,011 Proz. H_2.

p in cm	Δt	L	$\frac{L_0 - L_n}{L_n} \cdot p$	$L_{korr.}$
69,30	5,098	0,0027060		0,0027070
53,18	5,117	26955		26968
34,97	5,144	26810		26830
21,32	5,166	26695		26728
10,96	5,189	26577		26640
6,42	5,206	26486		26593
3,36	5,232	26357		26561
1,609	5,281	26112		26540
0,757	5,378	25645	0,0260	

$$L_{korr.} = 0{,}0026565\{1 + 0{,}000275\, p_{cm}\} \quad \text{für} \quad \Delta t = 5{,}14,$$

woraus

$$K_0 = 607{,}3\{1 + 2{,}8 \cdot 10^{-4} p_{cm}\} \cdot 10^{-7}.$$

M. IV. 63,017 Proz. CO_2, 36,983 Proz. H_2.

p in cm	Δt	L	$\frac{L_0 - L_n}{L_n} \cdot p$	$L_{korr.}$
73,09	3,092	0,004510		0,004513
56,40	3,100	4498		4502
36,35	3,110	4484		4489
19,33	3,121	4468		4477
9,66	3,133	4451		4471
3,85	3,158	4416		4465
1,136	3,246	42962	0,0430	

$$L_{korr.} = 0{,}004465\{1 + 0{,}000148\, p_{cm}\} \quad \text{für} \quad \Delta t = 8{,}11,$$

woraus

$$K_0 = 1034{,}0\{1 + 1{,}5 \cdot 10^{-4} p_{cm}\} \cdot 10^{-7}.$$

M. V. 39,318 Proz. CO_2, 60,682 Proz. H_2.

p in cm	Δt	L	$\frac{L_0 - L_n}{L_n} \cdot p$	$L_{korr.}$
70,78	6,144	0,007595		0,007602
47,76	6,173	7559		7569
24,51	6,206	7520		7539
11,95	6,236	7483		7522
6,86	6,266	7448		7516
3,30	6,341	7360		7500
1,000	6,629	7047	0,0623	
0,358	7,352	6368	628	
0,204	8,244	5692	628	

$$L_{korr.} = 0{,}007507\{1 + 0{,}000174\, p_{cm}\} \quad \text{für} \quad \Delta t = 6{,}20,$$

woraus

$$K_0 = 1723{,}5\{1 + 1{,}7 \cdot 10^{-4}\, p_{cm}\} \cdot 10^{-7}.$$

M. VI. 16,545 Proz. CO_2, 83,455 Proz. H_2.

p in cm	Δt	L	$\frac{L_0 - L_n}{L_n} \cdot p$	$L_{korr.}$
67,01	6,076	0,012182		0,012197
45,23	6,090	12152		12176
25,29	6,110	12111		12153
13,33	6,136	12060		12141
7,33	6,175	11986		12133
3,29	6,277	11795		12117
1,094	6,630	11179	0,0890	
0,570	7,122	10423	0,0910	

$$L_{korr.} = 0{,}012126\{1 + 0{,}000089\, p_{cm}\} \quad \text{für} \quad \Delta t = 6{,}10,$$

woraus

$$K_0 = 2799\{1 + 0{,}9 \cdot 10^{-4}\, p_{cm}\} \cdot 10^{-7}.$$

M. VII. 5,705 Proz. CO_2, 94,295 Proz. H_2.

p in cm	Δt	L	$\frac{L_0 - L_n}{L_n} \cdot p$	$L_{korr.}$
68,86	5,382	0,015477		0,015503
40,88	5,392	15448		15492
21,61	5,408	15403		15486
10,58	5,439	15315		15482
4,12	5,533	15058		15480
1,288	5,863	14228	0,116	

$$L_{korr.} = 0{,}015478\{1 + 0{,}000023\, p_{cm}\} \quad \text{für} \quad \Delta t = 5{,}40,$$

woraus

$$K_0 = 3590\{1 + 0{,}23 \cdot 10^{-4}\, p_{cm}\} \cdot 10^{-7}.$$

Da der Temperaturkoeffizient von L in diesen Versuchen nicht bestimmt wurde, so habe ich $L_{korr.}$ auf $\Delta t = 0$ reduziert mit Hilfe desjenigen Temperaturkoeffizienten, den man findet, wenn L linear mit der Zusammensetzung der Mischung sich

ändert. Daß dies erlaubt ist, geht aus den Messungen von Breitenbach über die innere Reibung der Mischung CO_2-H_2 hervor.

K_0 ist außerdem für die Ableitung durch die Sonden und für die endliche Stärke der Glaswand korrigiert.

Aus den Tabellen ersieht man, daß $L_{korr.}$ auch hier ganz schwach mit dem Drucke variiert und für gewöhnlich geschrieben werden kann als $L_0(1 + s\,p_{cm})$, und weiter, daß s mit wachsendem Wasserstoffgehalt abnimmt, wie man es auch erwarten müßte, wenn diese Zunahme durch die vorhandenen Strömungen verursacht wäre.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	% CO_2	% H_2	$K_0 \cdot 10^7$	$s \cdot 10^4$	$g_{1,2} = \frac{L_0 - L_n}{L_n} \cdot p$
CO_2	100	0	339,3	4,9	0,0117
M. I	92,47	7,53	447,7	3,6	0 180
„ II	90,596	9,404	476,6	3,6	0195
„ III	82,989	17,011	607,3	2,7	0260
„ IV	63,017	36,983	1034,0	1,5	0430
„ V	39,318	60,682	1723,5	1,7	0628
„ VI	16,545	83,455	2799,0	0,9	090
„ VII	5,705	94,295	3590,0	0,2	116
H_2	0	100	4163,0	0,0	128

In Kolonne 1 und 2 steht die Zusammensetzung der Mischung; in 3 der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient, wie er für $p = 0$ gefunden wird, wenn man für den Temperatursprung korrigiert; in 4 ist die Zunahme s angegeben. In der letzten Kolonne steht

$$\frac{L_0 - L_n}{L_n} \cdot p = g_{1,2},$$

welches durch Multiplikation mit

$$\frac{ln\,\frac{R}{r_0}}{\frac{1}{R} + \frac{1}{r_0}},$$

$p \cdot \gamma_{1,2}$ ergibt, und das also nach der vorhergehenden angenäherten Berechnung nach der Formel zu berechnen wäre

$$g_{1,2} = \frac{0{,}128}{1 + A\frac{p_{CO_2}}{p_{H_2}}} + \frac{0{,}0117}{1 + B\frac{p_{H_2}}{p_{CO_2}}},$$

indem ich früher[1]) für den Apparat I $g_{1,2} = 0{,}128$ für Wasserstoff und $g_{1,2} = 0{,}0117$ für Kohlensäure gefunden habe.

Kehren wir dann zunächst zu K_0 zurück. Die Werte für K_0 sind graphisch in Fig. 1 dargestellt, indem das Mischungs-

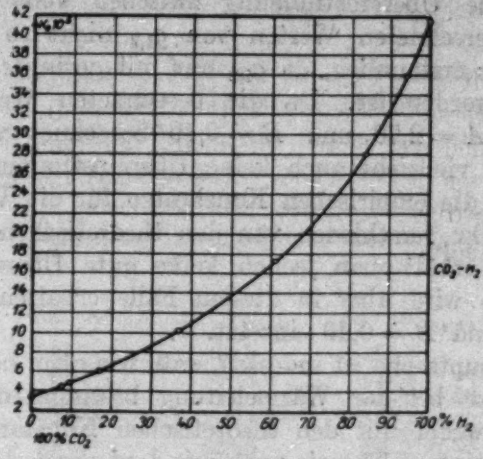


Fig. 1.

verhältnis als Abszisse gewählt wurde. Versucht man nun, diese Werte mit Hilfe der Formel mit den theoretischen Konstanten A und B, $A = 1{,}01$ und $B = 2{,}56$ darzustellen, so erhält man eine sehr schlechte Übereinstimmung, was man auch erwarten könnte, da der Unterschied im Molekulargewicht so groß ist. Verwendet man dagegen die Konstanten $A = 2{,}70$ und $B = 0{,}40$, so erhält man eine recht gute Übereinstimmung, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist:

	$K_0 \cdot 10^7$ beob.	$K_0 \cdot 10^7$ ber.	$g_{1,2}$ beob.	$g_{1,2}$ ber.
CO_2	339,3	—	0,0117	—
M. I	447,7	450,5	0,0180	0,0151
„ II	476,6	479,9	0,0195	0,0160
„ III	607,3	607,3	0,0260	0,0199
„ IV	1034,0	1018,1	0,0430	0,0323
„ V	1723,5	1724,0	0,0628	0,0537
„ VI	2799,0	2824,0	0,090	0,088
„ VII	3590,0	3623,0	0,116	0,112
H_2	4163,0	—	0,128	—

Wir sehen also, daß die Konstanten $A = 2{,}70$ und $B = 0{,}40$ die Beobachtungen für K_0 ganz gut wiedergeben, indem die

1) S. Weber, l. c. p. 347.

größte Abweichung ca. +1 Proz. beträgt. Wenn man die Methode der kleinsten Quadrate zur Bestimmung von A und B verwendet, ist es wahrscheinlich möglich, eine noch bessere Übereinstimmung zu erhalten.

Daß die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werten von $g_{1,2}$ nicht so gut ist, ist nicht weiter erstaunlich, da $g_{1,2}$ nur mit geringer Genauigkeit bestimmt worden ist. Da die berechneten Werte von $g_{1,2}$ auch mit $A = 2{,}70$ und $B = 0{,}40$ berechnet worden sind, dürfte man vielleicht auch keine Übereinstimmung erwarten, da ja diese die empirischen Konstanten für die Wärmeleitung sind, die sehr verschieden von den theoretischen sind. Auch mit diesen erhält man jedoch keine gute Übereinstimmung. Eine solche wird aber in diesem Falle erhalten, wenn man $A = 2{,}10$ und $B = 0{,}40$ einsetzt.

Die Hauptsache ist indessen, daß, wie oben hervorgehoben wurde, diese bei der Wärmeleitung bestimmten Werte von A und B weder mit den theoretischen Konstanten der einfachen kinetischen Theorie noch mit denjenigen der Persistenztheorie in der von Kuenen aufgestellten Form übereinstimmten, denn in diesem Falle müßten die empirischen Konstanten A und B dieselben bei der inneren Reibung und bei der Wärmeleitung sein.

Zum Schlusse werde ich nur kurz einige Messungen der Wärmeleitfähigkeit bei 0° C von Mischungen aus Argon und Stickstoff erwähnen. Diese Mischung hat ein besonderes technisches Interesse wegen ihrer Anwendung in der Halbwattlampe. Die Mischungen wurden durch Mischung der reinen Gase dargestellt. Der Prozentgehalt wurde teils aus den vermischten Mengen bestimmt und teils mittels eines empfindlichen Baroskops, welches mit chemisch reinem Stickstoff und Argon geeicht war. Die Messungsresultate sind aus den folgenden Tabellen ersichtlich.

Mischung I			Mischung II		
20,383 Proz. N_2, 79,617 Proz. Ar			35,870 Proz. N_2, 64,130 Proz. Ar		
p in cm	Δt	L	p in cm	Δt	L
28,30	7,562	0,0018035	25,75	7,094	0,0019319
24,67	7,551	18027	20,12	7,102	19314
12,84	7,556	18014	9,88	7,108	19299
7,34	7,570	17981	3,71	7,125	19251

Mischung III			Mischung IV		
61,080 Proz. N_2, 38,920 Proz. Ar			78,039 Proz. N_2, 21,961 Proz. Ar		
p in cm	Δt	L	p cm	Δt	L
36,17	6,488	0,0021129	34,79	6,092	0,0022724
19,77	6,493	21111	20,76	6,096	22708
9,37	6,499	21091	10,73	6,101	22698
			3,98	6,116	22636

Außerdem zeigte es sich bei ein paar Bestimmungen für jede Mischung, daß der Temperaturkoeffizient von L für die Mischung sich aus den Werten für Argon und Stickstoff nach der gewöhnlichen Mischungsregel berechnen ließ.

Hieraus und aus früheren Bestimmungen[1]) für Argon und Stickstoff wurden die Resultate der folgenden Tabelle gefunden:

Proz. N_2	Proz. Ar	$K_0\,10^7{}_{beob.}$	$K_0 \cdot 10^7{}_{ber.}$	$K_0' \cdot 10^7{}_{ber.}$
0	100	384,9	384,9	384,9
20,383	79,617	417,3	421,8	418,9
35,870	64,130	443,6	446,3	445,9
61,080	38,920	489,6	495,5	491,1
78,039	21,961	523,5	526,2	523,0
100	0	566,0	566,0	566,0

In der dritten Kolonne findet man die Wärmeleitfähigkeit bei 0° C, K_0, wie sie aus den Beobachtungen berechnet wird. In der vierten Kolonne findet man den Wert, welcher mit Hilfe der gewöhnlichen Mischungsregel berechnet wird (den arithmetischen Mittelwert), also nach der Formel

$$K = K_{N_2} \cdot \frac{p_1}{p_1 + p_2} + K_{Ar} \cdot \frac{p_2}{p_1 + p_2},$$

wo p_1 und p_2 die Teildrucke des Stickstoffs und des Argons bedeuten. In der fünften Kolonne stehen die Werte, wie sie nach der Formel

$$K' = \frac{K_{N_2}}{1 + A\frac{p_2}{p_1}} + \frac{K_{Ar}}{1 + B\frac{p_1}{p_2}}$$

berechnet werden, wenn $A = 1{,}07$ und $B = 0{,}95$.

Die Übereinstimmung zwischen diesen und den beobachteten Werten ist, wie man sieht, ganz befriedigend, indem die größte Abweichung 4 Prom. beträgt.

Berechnen wir die Werte von A und B aus den theo-

1) S. Weber, l. c. p. 444—447.

retischen Formeln, so finden wir $A_{ber.} = 0{,}858$ und $B_{ber.} = 1{,}190$. Damit erhält man jedoch berechnete Werte, die noch mehr von den beobachteten abweichen, als die nach der gewöhnlichen Mischungsregel bestimmten.

Beim Abschluß dieser Arbeit, die in „Het Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips Gloeilampenfabrieken", Eindhoven, Holland, ausgeführt wurde, bitte ich Hrn. Direktor Dr. Ir. G. L. F. Philips, meinen besten Dank empfangen zu wollen. Auch Hrn. phil. cand. H. J. Michielsen bitte ich, meinen aufrichtigen Dank für seine ausgezeichnete Hilfe annehmen zu wollen.

(Eingegangen 29. Dezember 1917.)

2. *Eine Vergleichung verschiedener Druckwagen;* von *L. Holborn.*

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Bei der Messung hoher Drucke, bei der das Quecksilbermanometer unhandlich wird, hat sich vielfach die Druckwage bewährt. So ergab sich bei der Messung von pv-Werten[1]), daß sich mit einer solchen Wage bis zu Drucken von 100 kg/cm² eine Genauigkeit von 0,01 Proz. erreichen läßt, die in diesem Bereiche auch kaum von einem Quecksilbermanometer, schon wegen der erforderlichen Temperaturkorrektion, übertroffen werden dürfte. Das Instrument, das früher[2]) beschrieben wurde, ist im Jahre 1899 von Schäffer & Budenberg angefertigt. Es besitzt einen Amagatschen Stempel aus Stahl von 1 cm² Querschnitt, der in einem Zylinder aus Bronze spielt und unmittelbar mit Gewichten bis zu 250 kg belastet werden kann. Will man bei einer starken Erweiterung des Meßbereiches die unbequeme Vermehrung der Gewichte vermeiden, so kann man den wirksamen Querschnitt des Stempels verkleinern. Die genannte Firma hat deshalb einen Differentialstempel für die Druckwage eingeführt: seine beiden Enden, die sich im Durchmesser nur wenig unterscheiden, sind aus dem Zylinder herausgeführt, und der Druck wirkt in dessen Mitte auf die Verjüngungsstelle. In dieser Form hat die Wage größere Verbreitung gefunden.[3]) Für die Zwecke

1) L. Holborn u. H. Schultze, Ann. d. Phys. 47. p. 1089. 1915.

2) L. Holborn u. A. Baumann, Ann. d. Phys. 31. p. 945. 1910.

3) Vgl. z. B. C. A. Cronmelin u. E. I. Smid, Ann. d. Phys. 51. p. 621. 1916 und E. I. Hoogenboom-Smid, Ann. d. Phys. 51. p. 635. 1916. — Die dort erwähnten Unvollkommenheiten des unmittelbar von Hand gedrehten Stempels der Schäffer & Budenbergschen Wage besitzen die Instrumente der Reichsanstalt nicht. Ihr Stempel wird mittels eines auf dem Zylinder aufsitzenden Mitnehmers durch einen kleinen Elektromotor um ca. 40° hin und her gedreht, so daß die Angaben der Wage weder von Druckstößen, noch von dem Wechsel in der Geschwindigkeit der Bewegung beeinflußt werden. Ferner wird der

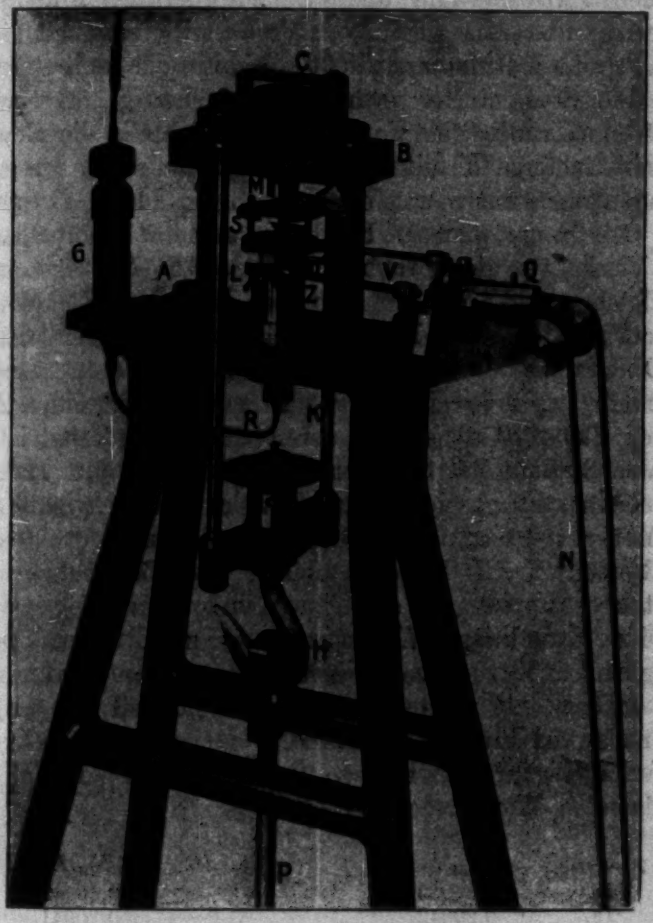
des Laboratoriums scheint es uns passender, den einfachen Stempel beizubehalten und seinen Querschnitt auf den fünften Teil zu verkleinern. Alsdann wird er selbst bei der Messung der Drucke von mehreren Tausend Atmosphären durch die Gewichte noch nicht übermäßig beansprucht, und der Spalt zwischen Stempel und Zylinderwand verkleinert sich bei gleicher Breite in demselben Maße wie der Durchmesser, so daß die Menge des ausfließenden Öles wirksam verringert wird. Diesen Vorteil, der namentlich für die Beobachtung von Flüssigkeitsdrucken von Bedeutung ist, kann man sonst nur dadurch erreichen, daß der Stempel in den Zylinder strammer eingeschliffen wird. Damit ist aber eine unliebsame Unempfindlichkeit des Apparates bei kleinen Drucken verbunden, so daß man mehrere Stempel für die verschiedenen Meßbereiche braucht.

Sieht man zunächst von den elastischen Änderungen ab, welche die Wage durch den Druck erfährt und welche bei den gebräuchlichen Formen erst jenseits 200 kg/cm² ins Gewicht fallen, so reicht zur Auswertung der Beobachtungen die Kenntnis des wirksamen Querschnittes aus, der für den Amagatkolben gleich dem Mittel aus den Querschnitten von Stempel und Zylinder ist. Es liegt am nächsten, diese Größen durch lineare Messungen des Stempels und durch Auswägung des Zylinders zu bestimmen. Die äußerste Genauigkeit läßt sich hierbei jedoch nur selten erreichen. Meistens hindern daran schon die Unvollkommenheiten der Form, die auch bei einer sorgfältigen Ausführung noch in den Kauf genommen werden müssen: der Stempel ist nicht überall vollständig kreisrund, und der Querschnitt des Zylinders wechselt etwas mit der Höhe; verlangt wird aber der Wert für eine bestimmte Höhe. Diese Schwierigkeiten lassen sich leicht dadurch überwinden, daß man die Druckwage mit einem Quecksilbermanometer vergleicht. Langjährige Beobachtungen, die in der Reichsanstalt in dieser Richtung angestellt worden sind, haben ergeben, daß man auf diese Weise eine Genauigkeit von 0,01 Proz. erreicht. Die Messungen werden gewöhnlich

---

Stempel stets in derselben Höhe des Zylinders beobachtet, was an einer Skale erkannt wird, an der ein Zeiger die durch Hebelübersetzung vergrößerte vertikale Verschiebung des Stempels angibt. Zugleich werden hierdurch die Empfindlichkeit und die Schnelligkeit der Einstellung erhöht.

bei einem Druck von etwa 16 kg/cm² angestellt, der an dem durch die Höhe des Observatoriums sich erstreckende Quecksilbermanometer gerade noch zu messen ist.



$^1/_9$ nat. Größe.

Die Figur stellt eine neuerdings angefertigte einfache Wage dar, die für die Messung von Drucken bis 1000 Atm. bestimmt ist, die aber auch noch bei kleinen Drucken ihre volle Empfindlichkeit behält, so daß sie in der angegebenen Weise mit dem Quecksilbermanometer geeicht werden kann. Auf der Grundplatte *A*, die von einem aus Gasrohren angefertigten Gestelle getragen wird, sitzt der Zylinder *Z* aus Stahl, der eine Bohrung von 0,5 cm Durchmesser besitzt.

Der zu messende Druck wird durch Rizinusöl übertragen, welches, in das Gefäß G eingefüllt, durch das Zuleitungsrohr R in den Zylinder übertritt, längs des Stempels entlang fließt und den Zwischenraum dichtet. Die geringe Flüssigkeitsmenge, die oben aus dem Zylinder austritt, sammelt sich in der angedrehten Rinne und fließt von da in das kleine Gefäß L über. Der Stempel, der nach dem Abdrehen gehärtet wurde, besitzt einen verdickten Kopf, auf dem sich das die Gewichte tragende Gehänge K mit dem Zapfen M aufsetzt, dessen Bewegungen nach unten und oben durch die Platte B und den Bügel C begrenzt werden. Ferner ist auf den Stempel mittels eines Vierkantes die durchbrochene Scheibe S aufgesetzt, in deren Löcher zwei Stifte eines von einem kleinen Elektromotor hin und her bewegten Mitnehmers greifen, die dem Stempel eine Drehung um etwa 40° erteilen. Die senkrechte Bewegung der Scheibe wird an einem etwa 15fach vergrößernden Zeiger auf der Skale T abgelesen, deren mittelster Teilstrich der normalen Stellung des Stempels entspricht. An dem Haken H des Gehänges hängt die Stange P, welche die Gewichte trägt. Der Motor steht am Fuße des Gestelles und dreht durch den Riemen N die Rolle Q, welche dem Mitnehmer durch die Stangenkupplung V die schwingende Bewegung verleiht.

Diese Druckwage *III* wurde bis zu Drucken p von 100 kg/cm² mit der früher beschriebenen Wage *I* verglichen. Beide Instrumente zeigten eine Empfindlichkeit, die nirgends kleiner als 0,02 Proz. war; um nicht viel mehr schwankt auch das Verhältnis ihrer wirksamen Querschnitte F_I und F_{III}, wie die folgenden Werte zeigen:

p (kg/cm²)	F_{III}/F_I	p (kg/cm²)	F_{III}/F_I
18,6	0,20039	51,9	0,20042
18,7	0,20042	51,9	0,20041
19,3	0,20039	51,9	0,20040
19,5	0,20033	52,0	0,20042
36,4	0,20033	101,9	0,20042
51,6	0,20036	102,9	0,20039

Im Mittel ist $F_{III}/F_I = 0{,}20039$. Da nun $F_I = 1{,}00105$ cm², so folgt

$$F_{III} = 0{,}20060 \text{ cm}^2.$$

Für den Druck von 198,1 kg/cm² ergab sich

$$F_{III}/F_I = 0{,}20036,$$

also ein Wert, der noch innerhalb der Beobachtungsgrenze mit den andern übereinstimmt.

Bei noch höheren Drucken ist die Wage *III* mit zwei Stückrathschen Druckwagen verglichen worden, die in der Reichsanstalt für die Eichung von Federmanometern benutzt werden. Die Wagen hat Wiebe[1]) früher beschrieben. Inzwischen sind die Zylinder, von denen für den vorliegenden Zweck solche von 0,5 cm² Bohrung in Frage kommen, schadhaft geworden und durch andere von ähnlichen Abmessungen ersetzt, die mit Quecksilber ausgewogen wurden, um den wirksamen Querschnitt zu bestimmen. Für diesen ist nur der Querschnitt des Zylinders maßgebend, weil er bei der Stückrathschen Wage durch eine mit dem Stempel verbundene Stulpe abgedichtet wird, die die Empfindlichkeit bei kleinen Drucken so weit herabsetzt, daß sich dann eine Bestimmung des Zylinderquerschnittes durch eine Vergleichung mit dem Quecksilbermanometer nicht empfiehlt. Die eine Wage S_1 reicht bis 500, die andere bis 1000 kg/cm². Bei diesen Drucken ist nun auch die elastische Dehnung des Zylinders zu berücksichtigen. Die wegen dieser Erscheinung anzubringenden Korrektionen hat Meissner[2]) früher berechnet. Für die Wage *III* mit dem Amagatschen Kolben sind diese Korrektionen verhältnismäßig kleiner, weil der wirksame Querschnitt gleich dem Mittel aus den Querschnitten von Zylinder und Stempel ist, von denen sich der erste weitet, während der andere kleiner wird. Geschähe beides in demselben Maße, so würde sich der wirksame Querschnitt mit wachsendem Drucke gar nicht ändern, wenn auch der Spalt zwischen Zylinderwand und Stempel in der Breite zunähme. Die Änderung der Zylinderbohrung übertrifft jedoch die des Stempels. Für die spez. Dehnung ε_z des Durchmessers eines Zylinders, der durch einen gleichmäßigen Innendruck p beansprucht wird, gilt die Gleichung

$$\varepsilon_z = \frac{p}{E}\frac{(1+\mu)r_a^2 + (1-\mu)r_i^2}{r_a^2 - r_i^2} = \frac{p}{E}K;$$

1) H. F. Wiebe, Zeitschr. f. Instrumentenk. 1910. p. 205.

2) W. Meissner, Zeitschr. f. Instrumentenk. 1910. p. 137. — Über die Berechnung dieser Korrektion vgl. auch G. Klein, Diss. Charlottenburg 1909 und P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. 44. p. 201. 1909 u. 47. p. 321. 1911.

wo r_a und r_i den äußern und innern Halbmesser, E den Elastizitätsmodul und μ die Poissonsche Zahl bezeichnen[1]) (für Stahl also $E = 2 \cdot 10^6$ kg/cm² und $\mu = 0{,}28$). Dieser Ausdruck hat bei den für Druckwagen gebräuchlichen Formen, wenn sie aus demselben Metall hergestellt werden, für gleiche Drucke nahezu denselben Wert. Es kommt dieses daher, daß man bei der Wahl der Wandstärke der Sicherheit halber ziemlich an den Grenzwert herangeht, über den hinaus die Festigkeit nicht mehr wächst. Für diesen Grenzwert ist $r_i/r_a = 0$, also $K = 1{,}3$. Unter diesen Wert kann man nicht kommen, er wird aber andererseits schnell merklich erreicht: für den Zylinder der Wage *III*, wo $r_i = 0{,}25$ und $r_a = 1{,}7$ cm, ist dies schon der Fall.

Zu beachten ist, daß die Anwendung der Formel, die für die Dehnung eines unter dem gleichmäßigen Innendruck p stehenden Zylinders gilt, auf die Druckwage, wo der Druck längs der Höhe des Stempels abfällt, nur einen oberen Grenzwert liefern kann, dessen Genauigkeit sich nur schwer abschätzen läßt. Für den Amagatschen Kolben ist dieses von geringer Bedeutung, da die Korrektion hier nur geringe Beträge annimmt. Zu der Weitung des Zylinders kommt noch die Zusammenziehung des Stempels, der einmal unter dem Drucke der Gewichte G und dann unter dem Flüssigkeitsdruck steht. Der eine bewirkt eine Querausdehnung, der andere eine Zusammenziehung, und man erhält für die Dehnung ε_a des untersten Stempeldurchmessers:

$$\varepsilon_a = \frac{\mu}{E}\frac{G}{r_i^2\pi} - \frac{p}{E}(1-\mu) = -\frac{p}{E}(1-2\mu)\,.$$

Daraus folgt für die Dehnung des wirksamen Durchmessers vom Amagatzylinder:

$$\frac{1}{2}(\varepsilon_i + \varepsilon_a) = \frac{1}{2}\frac{p}{E}(K - 0{,}4) = \tfrac{1}{2}45\,p \cdot 10^{-8}$$

und für die an den Angaben der Wage anzubringende Korrektion c:

$$c = -45\,p^2 \cdot 10^{-8}\,.$$

Die beiden Stückrathschen Wagen S_1 und S_2 und die Wage *III* mit dem Amagatschen Kolben sind zu je zweien

1) Vgl. z. B. A. Föppl, Festigkeitslehre. 5. Aufl. p. 296 ff.

nun miteinander verglichen worden. Die folgende Tabelle enthält in der 2.—4. Spalte die Korrektionen c und in der 5.—7. die Unterschiede d in den Angaben je zweier Instrumente. Die Wage S_2 stimmt mit der Wage *III* gut überein; der Unterschied beträgt im Mittel nur $1 \cdot 10^{-4} p$. Dagegen weicht die Wage S_1 mehr ab, sie unterscheidet sich von *III* im Mittel um $16 \cdot 10^{-4} p$. Dieser Unterschied ist jedoch auch nicht größer, als daß er nicht durch eine Ungleichmäßigkeit in der Zylinderbohrung erklärt werden könnte, infolge deren die Auswägung mit Quecksilber den wirksamen Querschnitt etwas zu groß ergibt; im Durchmesser würde der Fehler noch nicht 0,01 mm betragen. Setzt man dementsprechend den Querschnitt der Wage S_1 kleiner an, wodurch auch die Unter-

p kg/cm²	c in kg/cm²			d in 0,0001 p		
	S_1	S_2	*III*	$S_1 - III$	$S_2 - III$	$S_2 - S_1$
100	– 0,02	– 0,02	0,00	– 16	+ 3	+ 16
200	– 0,07	– 0,06	– 0,02	– 17	+ 3	16
300	– 0,15	– 0,14	– 0,04	– 17	– 1	18
400	– 0,27	– 0,24	– 0,07	– 16	0	17
500	– 0,41	– 0,38	– 0,12	– 16	0	19
600		– 0,54	– 0,16		+ 1	
700		– 0,74	– 0,22		+ 1	
800		– 0,96	– 0,28		– 1	
900		– 1,22	– 0,36		– 1	
1000		– 1,50	– 0,45		– 1	
Mittel				– 16	+ 1	+ 17

schiede gegen die Wage S_2 unmerklich werden, so zeigt der Verlauf der Beobachtungsreihen eine Übereinstimmung, die überrascht in Anbetracht der Unsicherheit, mit der die Korrektionen c wegen der elastischen Veränderungen immerhin behaftet sind. Doch ist auch hier wiederum zu bedenken, daß diese Korrektionen wegen der Ähnlichkeit der Zylinder auf das Ergebnis nur einen geringen Einfluß ausüben. Denn setzte man die Werte in der 2.—3. Spalte der Tabelle wegen des Druckabfalls in den Zylindern auf die Hälfte herab, so würde der Mittelwert von $S_1 - III$ von $-0{,}0016$ in $-0{,}0014$ und der von $S_2 - III$ von $+0{,}0001$ in $+0{,}0003$ übergehen. Die Übereinstimmung der Beobachtungen untereinander wäre dabei allerdings schlechter, was mehr für die Gültigkeit der in der Tabelle angegebenen Werte spricht.

Für den bronzenen Zylinder der Wage *I* ist die Dehnung, besonders wegen des kleineren Elastizitätsmoduls, größer: für die Drucke von 100 und 200 kg/cm² hat die Korrektion c die Werte $-0{,}01$ und $-0{,}05$. Die Änderung, die das Querschnittsverhältnis F_m/F_i der Wagen *III* und *I* durch die elastische Dehnung bis zu Drucken von 200 kg/cm² erfährt, fällt also noch in die Fehlergrenze der unmittelbaren Vergleichung, die p. 506 angegeben wurde. Bei größeren Drucken, wo die Änderung merklich werden würde, reichen die Zylinder aus Bronze ohnehin nicht aus; hier kommen nur solche aus Stahl in Betracht. Für diese spielt dann aber die elastische Dehnung bei dem Amagatschen Kolben durchweg keine große Rolle, und bei der Stückrathschen Wage nur dann, wenn ihr wirksamer Querschnitt durch die Vergleichung mit einem anderen Apparate genauer bestimmt wird, als es durch die Berechnung aus den Abmessungen möglich ist.

(Eingegangen 30. November 1917.)

3. *Elektrische Doppelbrechung in Flüssigkeiten; von C. Bergholm.*

Kerr[1]) fand, daß schlecht leitende Flüssigkeiten im elektrischen Felde doppelbrechend werden. Das optische Verhalten ist bestimmt durch die beiden Hauptbrechungsindizes $n_\perp$ und $n_\parallel$ für die senkrecht und parallel zu den Kraftlinien polarisierten Strahlen.

$$\frac{n_\perp - n_\parallel}{\lambda} = B l E^2.$$

λ = die Wellenlänge des angewandten Lichtes im Vakuum.
E = die äußere Feldstärke in elektrostat. C.G.S.-Einheiten.
l = die Länge der durchgestrahlten Schicht in Zentimetern.
B = die Kerrsche Konstante.

Durch Bestimmung der elektrischen Doppelbrechung für eine große Anzahl von Substanzen war man bestrebt, Beweismaterial für die gesetzmäßige Beziehung zwischen elektrischer Doppelbrechung und chemischer Konstitution zu liefern. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen sich in zahlreiche empirische Regeln zusammenfassen. Einige dieser Regeln will ich hier wiedergeben. — Die Kerrschen Konstanten der Kohlenwasserstoffe sind klein und steigen mit dem Molekulargewicht im ganzen an. Eine Verbindung besitzt eine um so kleinere Konstante, je symmetrischer sie gebaut ist.

Tabelle 1.

Substanz	B (rel. Werte)	$\frac{B \cdot M \cdot n}{(K+2)^2(n^2+2)^2 d}$
Benzol C_6H_6	12,1	4,8
Toluol $C_6H_5 \cdot CH_3$	24,3	11,2
Äthylbenzol $C_6H_5 \cdot C_2H_5$	25,6	13,2

Bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen haben die gesättigten Kohlenwasserstoffe besonders kleine Konstanten, die

1) J. Kerr, Phil. Mag. (4) 50. p 446. 1875; weitere Beobachtungen l. c. (5) 8. p. 85 u. 229. 1879; 9. p. 157. 1880; 18. p. 153 u. 248. 1882.

mit der Länge der Kohlenwasserstoffkette im allgemeinen ansteigen.

Tabelle 2.

Substanz	B	$\frac{B \cdot M \cdot n}{(K+2)^2(n^2+2)^2 d}$
Pentan C_5H_{12}	1,55	1,1
Hexan C_6H_{14}	1,73	1,3
Heptan C_7H_{16}	3,26	2,5
Oktan C_8H_{18}	4,21	3,8

Der Einfluß substituierender Atome und Gruppen auf die elektrische Doppelbrechung hängt hauptsächlich von der Natur der Gruppe, außerdem aber auch von der Stellung ab. Aus dem Umstande, daß isomere Verbindungen sehr verschiedene Konstanten haben, ist zu folgern, daß man es hier mit einer Eigenschaft von ausgesprochen konstitutivem Charakter zu tun hat.

Tabelle 3.

Substanz	B	$\frac{B \cdot M \cdot n}{(K+2)^2(n^2+2)^2 d}$
Benzol C_6H_6	12,1	4,8
Jodbenzol C_6H_5J	288	54,8
Brombenzol C_6H_5Br	374	53,6
Chlorbenzol C_6H_5Cl	385	52,5
Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$	10070	55,5
Anilin $C_6H_5NH_2$	− 38	− 3,2
o-Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$	41,2	18,8
m-Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$	24,4	13,0
p-Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$	22,6	13,2
o-Chlortoluol $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot Cl$	270	57,0
m-Chlortoluol $C_6H_4 \cdot CH_2Cl$	385	57,5
o-Nitrotoluol $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NO_2$	5400	57,8

Die verschiedene Wirkung einer Gruppe auf aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe zeigt sich am auffallendsten bei der Hydroxylgruppe. Die normalen aliphatischen Alkohole sind im allgemeinen negativ. Die Phenole dagegen haben positive Konstanten.

Tabelle 4.

Substanz	B
n-Propylalkohol $C_3H_7 . OH$ . .	− 74
n-Butylalkohol $C_4H_9 . OH$ . .	− 113
n-Heptylalkohol $C_7H_{15} . OH$.	− 233
n-Oktylalkohol $C_8H_{17} . OH$ . .	− 236
Phenol $C_6H_5 . OH$	+ (45 ?)
m-Kresol $C_6H_4 . CH_3 . OH$ . .	+ 687

Das gesamte Ergebnis seiner Untersuchungen von ca. 150 Substanzen faßt Leiser[1]) in folgender Weise zusammen: „Die Größe B eines Stoffes steht in sehr innigen gesetzmäßigen Beziehungen zu seiner chemischen Konstitution und wird, im Gegensatze zu den meisten anderen physikalischen Eigenschaften, auch von kleinen Unterschieden in der Struktur erheblich beeinflußt.“ Durch Untersuchung 90 verschiedener Substanzen, die alle verschiedenes elektrisches Doppelbrechungsvermögen besitzen, konnte Lippmann[2]) die von Leiser gewonnenen Ergebnisse bestätigen. Eine gewisse Schwierigkeit in der Vergleichung der elektrischen Doppelbrechung der Substanzen findet Leiser in ihrem hohen Temperaturkoeffizienten. Er sagt: „Würde die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Doppelbrechung der verschiedenen Substanzen eine wesentlich verschiedene sein, so würde die bei einer bestimmten Temperatur gemessene Kerrsche Konstante einer Substanz zur vollständigen Darstellung ihres elektrooptischen Verhaltens eben nicht ausreichen, es würden vielmehr noch andere Stoffkonstanten dazu erforderlich sein.“ Aus den Beobachtungen über die Temperaturfunktion der elektrischen Doppelbrechung[3]), die ich ausgeführt habe, geht hervor, daß diese Funktion sehr verschieden für verschiedene Substanzen ist.

Der experimentell bestimmte Temperaturkoeffizient der elektrischen Doppelbrechung stimmt quantitativ mit dem überein, der nach Langevins Theorie elektrischer Doppelbrechung berechnet wird. Nach Langevin[4]) ist

$$B = \text{konst.}\,\frac{(K+2)^2(n^2+2)^2 \cdot d}{n\,T\,\lambda\,M}\cdot(\alpha_1-\alpha_2)(\sigma_1-\sigma_2)\,,$$

1) R. Leiser, Diss. Karlsruhe 1910.
2) A. Lippmann, Diss. Leipzig 1912.
3) C. Bergholm, Ann. d. Phys. 51. p. 414. 1916.
4) P. Langevin, Le Radium 7. p. 249. 1910.

$$\sigma_1 = \sum \frac{\varepsilon^2}{m(\omega_1^2 - \omega^2)}, \quad \sigma_2 = \sum \frac{\varepsilon^2}{m(\omega_2^2 - \omega^2)}$$

$$\alpha_1 = \sum \frac{\varepsilon^2}{m\omega_1^2}, \quad \alpha_2 = \sum \frac{\varepsilon^2}{m\omega_2^2}.$$

Die Kerrsche Konstante B ist also nach dieser Theorie eine Funktion folgender Größen:

K = die Dielektrizitätskonstante,
n = der ursprüngliche Brechungsindex,
λ = die Wellenlänge des angewandten Lichtes, dessen Frequenz = ω,
d = die Dichte,
M = das Molekulargewicht,
T = die absolute Temperatur,
ω_1 und ω_2 die Eigenfrequenzen für die beiden Schwingungskomponente senkrecht und parallel zur Achse des unsymmetrischen Moleküls. Die Summation ist über alle Elektronen des Moleküls erstreckt.
ε = die Ladung und
m = die Masse eines Elektrons.

Die Werte der Dielektrizitätskonstante der untersuchten Substanzen bewegen sich zwischen 81 und 2. Der Faktor $(K+2)^2$ kann also Werte zwischen 6889 und 16 annehmen. Das Molekulargewicht des Jodoforms ist 394, das des Wassers 18. In der Nähe von Absorptionsstreifen nehmen $(\omega_1^2 - \omega^2)$ und $(\omega_2^2 - \omega^2)$ exzeptionell große Werte an. Eine relativ geringe Änderung der Molekularstruktur kann mit einer durchgreifenden Änderung der Absorptionsfähigkeit verbunden sein. Daß die relativen Werte des Kerrkonstante sich zwischen 30000 und −700 bewegen, kann nach dem Gesagten nicht verwundern.

Zur Aufsuchung der Beziehungen, die zwischen der elektrischen Doppelbrechung und der Konstitution bestehen, muß man eine Funktion der Kerrkonstante auffinden, die wesentlich durch die Struktur des Stoffes bedingt ist. Langevins Formel kann geschrieben werden:

$$B_R = \frac{B\lambda n M}{(K+2)^2(n^2+2)^2 d} = \text{konst.}\frac{(\alpha_1 - \alpha_2)(\sigma_1 - \sigma_2)}{T}$$

$$= \frac{1}{54} \cdot \left(\frac{3}{K+2}\right)^2 \cdot \left(\frac{n_\perp^2 - 1}{n_\perp^2 + 2} - \frac{n_\parallel^2 - 1}{n_\parallel^2 + 2}\right) \cdot \frac{M}{d}.$$

54 . B_R stellt also die „elektrische Doppelbrechung der Molekularrefraktion" einer 1 cm dicken Schicht der Sub-

stanz im inneren Felde 1 elektrostat. Einh. dar. Bezüglich der Molekularrefraktion

$$\frac{(n^2-1)M}{(n^2+2)d}$$

haben sich Gesetzmäßigkeiten feststellen lassen. Es ist wahrscheinlich, daß auch B_E als eine spezifische Äußerung der stofflichen Natur Verwertung finden kann. B_E ist eine Funktion der Temperatur (T)

$$B_E \cdot T = \text{konstant},$$

der Frequenz ω des angewandten Lichtes, der Lage der Absorptionsstreifen und der Dissymmetrie des Moleküls (ω_1, ω_2).

Für dieselbe Flüssigkeit sind ω_1, ω_2, a_1 und a_2 Konstanten. Die Dispersion von B_E ist bestimmt durch den Ausdruck

$$\sigma_1 - \sigma_2 = \sum \frac{\varepsilon^2}{m(\omega_1^2-\omega^2)} - \sum \frac{\varepsilon^2}{m(\omega_2^2-\omega^2)} = \sum \frac{\varepsilon^2(\omega_2^2-\omega_1^2)}{m(\omega_1^2-\omega^2)(\omega_2^2-\omega^2)}.$$

Absorbiert die Flüssigkeit ausschließlich ultraviolette Strahlen, so sind $\omega_1 > \omega$ und $\omega_2 > \omega$. Bei Abnahme der Wellenlänge wird ω größer. Die Differenzen $\omega_1^2 - \omega^2$ und $\omega_2^2 - \omega^2$ werden kleiner. B_E wird also je größer, desto kleiner die Wellenlänge des angewandten Lichtes ist. Bei Substanzen, die nur im Ultrarot absorbieren, findet das Gegenteil statt. Schwefelkohlenstoff ist nach Ångström[1]) hervorragend durchsichtig für die ultraroten Strahlen. Nach Pauer[2]) absorbiert Schwefelkohlenstoff dagegen alle Wellenlängen kleiner als 878 $\mu\mu$. Äthyläther ist nach Soret und Lapraik[3]) äußerst durchsichtig im Ultraviolett, im Ultrarot beginnt die Absorption nach Puccianti[4]) schon bei 870 $\mu\mu$. Aus den Untersuchungen Lyons[5]) habe ich die Dispersion von B_E dieser beiden Flüssigkeiten berechnet. Die Werte B_E in den Tabb. 5 und 6 zeigen einen deutlichen Gang, der im vorhergesagten Sinne bei den angeführten Substanzen zu erkennen ist.

1) K. Ångström, Öfvers. Vet. Ak. Förh. 7. p. 331. 1890.
2) J. Pauer, Ann. d. Phys. 61. p. 363. 1897.
3) J. L. Soret u. W. Lapraik, Journ. chem. soc. 37. p. 168. 1881.
4) L. Puccianti, Nuovo Cim. (4) 11. p. 241. 1900.
5) N. Lyon, Ann. d. Phys. 46. p. 753. 1915.

Tabelle 5.
Schwefelkohlenstoff

Wellenlänge in $\mu\mu$	$B_R \cdot 10^{14}$
497,2	430
508,6	422
527,0	415
546,1	408
589,3	405
610,0	400

Tabelle 6.
Äthyläther

Wellenlänge in $\mu\mu$	$B_R \cdot 10^{14}$
470	- 79,8
500	- 81,6
527	- 82,7
560	- 85,0
617	- 88,0
645	- 91,0

Die Größe von B_R im durchsichtigen Gebiete hängt also von der Lage der Absorptionsstreifen ab. *Bei Annäherung an das Absorptionsgebiet wird die Doppelbrechung größer.* Es ist daher sinnlos, die Werte B_R für Substanzen mit gänzlich verschiedenen Absorptionsspektra zu vergleichen.

Für die in den Tabb. 1—4 angeführten Flüssigkeiten, deren Dielektrizitätskonstante ($K_{\lambda=\infty}$), Brechungsindex (n_D) und Dichte (d) bestimmt sind, habe ich den Ausdruck

$$\frac{B\,M\,n}{d\,(K+2)^2\,(n^2+2)^2} = \frac{B_R}{\lambda}$$

berechnet. Der absolute Wert von B_R konnte nicht berechnet werden, da man aus der Arbeit Leisers nicht ersehen konnte, für welches Licht er seine Einstellungen gemacht hat.

Wie man aus den Tabellen ersieht, sind die Unterschiede zwischen den Werten von B_R verschiedener Substanzen klein. Die Nitroverbindungen, Nitrobenzol und O-Nitrotoluol, nehmen keineswegs eine Sonderstellung, durch hohe Konstanten ausgezeichnet, ein. Jod-, Brom-, Chlor- und Nitrobenzol besitzen fast ähnliche Werte von B_R. Der NO_2-Substituent hat jedoch einen etwas größeren Einfluß auf die Größe von B_R als der J-Substituent, dieser wiederum als Br, diese als Cl. Dieser Gang bei den Werten von B_R beruht wahrscheinlich nicht auf der verschiedenen Dissymmetrie genannter Flüssigkeitsmoleküle, sondern auf den verschiedenen Absorptionsspektra dieser Flüssigkeiten. Nitrobenzol absorbiert schon Strahlen von der Wellenlänge 392 $\mu\mu$; bei den Halogensubstitutionsderivaten rückt die Absorption gegen das sichtbare Ende des Spektrums mit zunehmendem Atomgewicht

des substituierten Halogens. Anilin zeigt im Gegensatze zu Nitrobenzol starke Absorption im roten Spektralgebiet zwischen 700—800 $\mu\mu$. Diese Verschiedenheit in den Absorptionsspektra ist wahrscheinlich die Ursache zu dem großen Unterschiede zwischen den Werten von B_E dieser beiden Flüssigkeiten.

Aus der Tab. 8 geht hervor, daß *o*-Nitrotoluol, *m*-Nitrotoluol und *m*-Chlortoluol dieselben Werte von B_E besitzen. *Die Größen B_E nahe verwandter Stoffe mit ähnlichen Absorptionsspektra sind also fast unabhängig von der Natur der Substituenten und ihrer Stellung im Benzolring.*

Kerr fand, daß die Flüssigkeiten in zwei Klassen, positive und negative, hinsichtlich der hier betrachteten elektrooptischen Erscheinung zerfallen. Er nannte jene Flüssigkeit positiv, in welcher $n_\perp > n_\parallel$. Aus dem Gesagten kann man einen inneren Zusammenhang zwischen dem Zeichen der Kerrkonstante und der Lage der Absorptionsstreifen vermuten. Da eine relativ geringe Änderung der Molekularstruktur mit einer durchgreifenden Änderung der Absorptionsfähigkeit verbunden sein kann, ist es verständlich, daß nahe verwandte Flüssigkeiten verschiedenes Zeichen der Kerrkonstante zeigen. Schwefelkohlenstoff, Kohlenstofftetrachlorid, Hexan, Pyrrol absorbieren ausschließlich die ultravioletten Strahlen. Diese Substanzen besitzen positive Kerrkonstanten. Glycerin, Paraldehyd, Äthyläther absorbieren nur im ultraroten Spektralgebiet. Diese Flüssigkeiten sind elektro-optisch negativ

Hartley und Huntington[1]) fanden, daß die normalen Alkohole der Serie $C_nH_{2n+1}OH$ hervorragend durchsichtig für die ultravioletten Strahlen sind. Nach Julius[2]) zeigen alle Verbindungen, welche das Radikal C_nH_{2n+1} enthalten, starke Absorption im Ultrarot. Aus Tab. 4 geht hervor, daß die normalen Alkohole negative Kerrkonstanten besitzen.

Benzol und die sich aus ihm ableitenden Kohlenwasserstoffe (Toluol, Cymol, Mesitylen, Xylol), Phenole, Halogen- und Nitrosubstitutionsprodukte absorbieren die ultravioletten Strahlen in außerordentlich hohem Grade. Diese Flüssigkeiten haben positive Kerrkonstanten. Das Zeichen der Kerrkonstante hängt also von der Absorption ab. Absorbiert die

1) W. N. Hartley u. A. K. Huntington, Phil. Trans. 170. p. 257. 1879.

2) W. H. Julius, Verh. K. Akad. van Wet. Amsterdam 1. p. 1. 1892.

Flüssigkeit hauptsächlich die ultravioletten Strahlen, so ist die Kerrkonstante positiv; absorbiert sie aber hauptsächlich die ultraroten Strahlen, so ist die Konstante negativ.

Zusammenfassung. — Die Kerrsche Konstante (B) ist eine Funktion mehrerer Konstanten, die erheblich variieren für verschiedene Substanzen, und sie kann daher nicht als eine charakteristische Größe der chemischen Struktur betrachtet werden. Die elektrische „Doppelbrechung der Molekularrefraktion" einer 1 cm dicken Schicht der Substanz im inneren Felde 1 elektrostat. Einheit.

$$\left(\frac{3}{K+2}\right)^2\left(\frac{n_\perp^2-1}{n_\perp^2+2}-\frac{n_\parallel^2-1}{n_\parallel^2+2}\right)\frac{M}{d}=\frac{54\cdot B\lambda n M}{(K+2)^2(n^2+2)^2 d}.$$

hängt von der Frequenz des angewandten Lichtes, der Lage der Absorptionsstreifen, der Dissymmetrie des Moleküls und der Temperatur der Substanz ab. Für nahe verwandte Stoffe mit ähnlichen Absorptionsspektra ist dieser Ausdruck fast unabhängig von der Natur der Substituenten und ihrer Stellung in der Kohlenstoffkette. Absorbiert die Flüssigkeit hauptsächlich die ultravioletten Strahlen, so ist die Kerrsche Konstante positiv; absorbiert sie aber hauptsächlich die ultraroten Strahlen, so ist die Konstante negativ.

Upsala, November 1917.
Physikal. Institut d. Univ.

(Eingegangen 1. Dezember 1917.)

4. *Zur Begründung der Kristalloptik;* von *P. P. Ewald.*

Teil III: Die Kristalloptik der Röntgenstrahlen.[1])

Die theoretische Erklärung, die Laue zu den von ihm und seinen Mitarbeitern erhaltenen Interferenzerscheinungen der Röntgenstrahlen gab, ist ihrem Wesen nach rein *kinematisch*. Es werden Kugelwellen summiert, die mit bekannten Amplituden und Phasen von den Gitterpunkten eines Kristallstückes ausgehen. Die Rechnung zeigt, daß das entstehende Feld in gewissen Richtungen außerordentlich starke Intensitätsmaxima aufweist, die in der Mitte von engen, durch die endliche Ausdehnung des Kristallbrockens bedingten Beugungsstreifen liegen. Geht man in der Vereinfachung einen Schritt weiter und fragt nur nach den Richtungen der Interferenzmaxima, so genügt die einfachste *geometrische* Betrachtung des Gangunterschiedes der Kugelwellen, wie sie beim optischen Beugungsgitter im Elementarunterricht angewendet wird. Rein geometrisch ist auch die Braggsche Reflexionsbedingung, die die Richtungen der Reflexionsmaxima aus den durchlaufenen Strecken ableitet.

Wenn auch für sehr viele Zwecke die Lauesche, ja sogar die noch einfachere geometrische Erklärung der Erscheinung genügt, so sind diesen Theorien ihrer Natur nach überall dort Grenzen gezogen, wo es sich um Intensitätsfragen handelt. Beide Überlegungen besagen übereinstimmend, daß beim Maximum der Interferenz im Idealfall ebener Wellen und ungestörten Kristallgefüges *alle* Atome des Kristalls in voller Phasenharmonie zusammenwirken. Alle Strahlen haben daher gleiche maximale Amplitude — abgesehen von Faktoren, die wegen der Polarisation der Schwingungen zuzufügen sind.

1) Als Habilitationsschrift der hohen philosophischen Fakultät II. Sektion der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München eingereicht. Vgl. Teil I: Theorie der Dispersion, Ann. d. Phys. 49. p. 1—38. 1916; Teil II: Theorie der Reflexion und Brechung, Ann. d. Phys. 49. p. 117—143. 1916. (Als I und II zitiert.)

Bei der Laueschen Theorie macht sich dann hinterher das herabgesetzte Auflösungsvermögen des endlichen Gitterstückes in den verschiedenen Interferenzen verschieden stark bemerkbar; hierdurch entsteht, wenn Kugelwelle und Spektralbereich an Stelle von ebener und monochromatischer Welle eingeführt werden, eine unterschiedliche Stärke der Interferenzstrahlen (Lorentzscher Faktor).

Die praktisch wichtige Verbesserung der Laueschen Theorie durch Einführung von Kugelwelle und Spektralbereich steht ebensosehr auf rein kinematischem Boden, wie die theoretisch wesentliche Ergänzung der Intensitätserklärung durch die Hinzuziehung der Störung des Kristallaufbaues infolge der Wärmebewegung (Debye). Die Intensitätsformeln, die durch die genannten Erweiterungen entstehen, scheinen zurzeit dem praktischen Bedürfnis zu genügen.

Und doch ist für das theoretische Verständnis der Vorgang, wie die Röntgeninterferenzen entstehen, mit der kinematischen Theorie keineswegs erledigt. Solange man infolge der Schwäche der Interferenzstrahlen glauben durfte, daß nur ein ganz geringer Bruchteil der Energie des Primärstrahles in die Interferenzstrahlen abgespalten würde, konnte man sich vielleicht dabei beruhigen, daß im ganzen Kristall die Atome (Dipole) gleichartig schwingen, so, als wenn jeder einzelne isoliert von der einfallenden Welle angeregt würde. Es wude aber erkannt, daß die überlegene Stärke des Primärstrahles durch die Zusammenfassung aller Wellenlängen erzeugt wird; ja, daß, auf gleichen Wellenlängenbezirk bezogen, die Intensität der Sekundärstrahlen so groß sein kann, daß vom Primärstrahl nichts übrig bleibt (Braggs selektive Absorption). Unter diesen Umständen ist es unmöglich daran festzuhalten, daß die Dipolschwingungen als bekannt angesehen werden; die Rückwirkung des entstehenden Feldes auf die Schwingungen muß berücksichtigt werden, ihre Wechselwirkung aufeinander. Nur eine *dynamische* Theorie der Ausbreitung der Röntgenstrahlen, die von denselben Gesichtspunkten ausgeht wie die optische Dispersionstheorie, kann die befriedigende Erklärung der Interferenzintensitäten geben.

In der optischen Dispersionstheorie hat man bis vor kurzem[1]) sich darauf beschränkt, die Ausbreitung einer Licht-

1) Vgl. jedoch H., sowie C. W. Oseen, Ann. d. Phys. 48. p. 1. 1915.

welle im *Innern* eines Mediums zu erforschen, ohne die Zustände am Rande des Mediums, die Abspaltung des reflektierten und gebrochenen Strahles, auf Grund der Elektronentheorie zu berücksichtigen. Für die Fortpflanzung der Röntgenstrahlen sind die Verhältnisse tief im Innern naturgemäß ebenfalls einfacher als am Rande. Dementsprechend wird die erste Aufgabe sein, das Analogon zur optischen Dispersionstheorie im unbegrenzten Medium aufzustellen, indem untersucht wird, welches die Bedingungen dafür sind, daß ein Röntgenstrahl sich im allseits unendlichen Kristall so fortbewegt, daß sein Feld gerade durch die von ihm selbst unterhaltenen Dipolschwingungen entsteht. Hierdurch allein erhält man aber noch keine befriedigenden Ergebnisse. Denn während in der Optik eine Materialkonstante, der Brechungsindex, Zweck dieser Untersuchung ist, spielt sie für Röntgenstrahlen als Größe, die nur um geringste Beträge von der Einheit abweichen kann (soviel steht experimentell fest), eine sehr untergeordnete Rolle. Ihre Bedeutung liegt hier in dem engen Zusammenhang, der zwischen Brechungsindex und Feldamplitude besteht und der es nötig macht, die Phasengeschwindigkeiten der verschiedenen Interferenzstrahlen zu berücksichtigen, um ihre Amplitudenverhältnisse zu gewinnen. Diese, nicht die Phasengeschwindigkeiten, sind das Ziel der Theorie.

Um zu experimentell aussichtsreichen Ergebnissen zu kommen, darf man nicht bei der Betrachtung des Kristallinnern stehen bleiben, sondern muß die Strahlen in der Tiefe des Kristalls zu den von außen einfallenden und den nach außen austretenden Strahlen in Beziehung setzen. Die Betrachtung muß zu diesem Zwecke an einen *begrenzten* Kristall anknüpfen, bei dem der Übergang zwischen Innen- und Außenraum durch eine *Randzone* vermittelt wird. In ihr wird die Energie, die mit dem einfallenden Strahle die obere Begrenzungsebene des Kristalls durchdringt, in andere Bahnen geleitet, aufgespalten in die verschiedenen Interferenzstrahlen, zum Teil nach außen reflektiert, ohne in die Tiefe zu dringen. Welches sind die Dipolschwingungen, die aus dieser Umordnung hervorgehen? Entsteht zum Schluß überhaupt der Zustand, der für das Kristallinnere gefunden worden war, und in welcher Tiefe tritt er ein? Man sieht, daß die Beantwortung dieser Frage, schwierig wie sie bei dem verwickelten Wesen

des Beugungsvorganges zu sein scheint, durchaus notwendig ist, um überhaupt den Anschluß zwischen Außenraum und Kristallinnerm, zwischen selbstgenügsamer Theorie und experimentell verwertbarer zu gewinnen. Ohne Lösung der Randaufgabe, d. h. ohne Aufstellung der Fresnelschen Formeln, sei es im Sinne Maxwells oder der Elektronentheorie, wäre auch die optische Dispersionstheorie ein Fragment und die Intensitäten von gebrochenem und reflektiertem Strahl blieben unerklärt. Das gleiche gilt in erhöhtem Maße für die Theorie der Röntgenstrahlen, weil hier jede Erfahrung über etwaige Randbedingungen im Sinne der Theorie kontinuierlicher Medien fehlt und naturgemäß fehlen muß.

Die vorliegende Theorie nimmt als Bild des Kristalls ein einfachstes ideal regelmäßiges rechtwinkliges Gitter von schwingungsfähigen, elastisch gebundenen Ladungen, die in ihrer Wirkung Dipolen gleichkommen; also das gleiche Gitter, an das die beiden vorhergehenden Noten zur Begründung der Kristalloptik (als I und II zitiert), anknüpften. Durch Spezialisierung können hieraus kubische und quadratische Kristalle erhalten werden. Der allgemeine Charakter der Ergebnisse bleibt selbstverständlich auch für andere Kristallklassen bestehen und ließe sich sicherlich unschwer allgemeiner aussprechen, worauf jedoch verzichtet worden ist. Bei der Übertragung der Methode dieser Arbeit auf Gitter, die aus mehreren einfachen Gittern zusammengesetzt sind, treten keine besonderen Schwierigkeiten auf, obwohl natürlich die Ergebnisse im einzelnen von den Besonderheiten der Struktur sehr abhängig sind. Von der Erweiterung der Theorie auf zusammengesetzte Strukturen ist abgesehen worden, da die Hauptaufgabe der Arbeit darin besteht, die Ansätze und Begriffe klarzustellen und hiermit die Grundlage für die theoretische Behandlung von Einzelfällen zu schaffen.

Der Gesichtspunkt, daß die Wechselwirkung der Strahlen berücksichtigt werden muß, um ihre Intensität zu erklären, ist schon von C. G. Darwin[1]) angewandt worden. In seiner Untersuchung über die Braggsche Spektrometeranordnung behandelt er die Reflexion ebener monochromatischer Wellen an der Kristalloberfläche, also einen Sonderfall unseres Pro-

1) C. G. Darwin, Phil. Mag. 27. p. 315 u. 675. 1914.

blems. Dabei wird von ihm für die Amplitude, die der Primärstrahl nach Durchgang durch die r ersten Netzebenen aufweist, gefunden $T_r = T_0 . x^r$, wobei x die Wurzel einer Gleichung ist, die in unserem Sinne als die quadratische Dispersionsgleichung zu deuten wäre. Statt wie Darwin angenähert $x = -1 + \sqrt{q^2 - v^2}$ zu setzen, worin q der „Reflexionskoeffizient" der Netzebenen, v nach unserer Bezeichnungsweise etwa der Anregungsfehler ist, — beides kleine Größen — lasse man stehen $x = e^{-i\sqrt{v^2-q^2}+i\pi}$; so tritt in dieser Formel die Ähnlichkeit mit unseren Resultaten hervor: der Faktor $e^{i\pi r}$ in der Amplitude T_r ist der Phasenfaktor der Welle, die sich nach der alten Laueschen oder Braggschen Theorie unter dem Reflexionswinkel ausbreitet, d. h. so, daß zwischen den Strahlen, die an aufeinanderfolgenden Ebenen reflektiert worden sind, der Phasenunterschied $2\pi i$ liegt. Die Phase der Welle, die sich wirklich im Kristall ausbreitet, angeregt mit dem Fehler v, weist gegen diese Welle die Phasenkorrektur $e^{-ir\sqrt{v^2-q^2}}$ auf. Der Doppelsinn der Wurzel, den Darwin ohne Grund verwirft und einschränkt, gibt zwei Lösungen, die im Falle reeller Wurzel größere bzw. kleinere Phasengeschwindigkeit haben als die Vergleichswelle, während bei imaginärer Wurzel die Amplitude nach dem Inneren hin exponentiell zu- bzw. abnimmt. Dies sind genau die Ausbreitungsweisen, aus denen wir die exakte Lösung zusammensetzen werden. Aus der Realitätsbetrachtung der Wurzel erhält Darwin für die Intensität des reflektierten Strahles drei Gebiete, nämlich einen Streifen vollständiger Reflexion für $|v| < q$ und beiderseits ein Gebiet ungenauerer Erfüllung der Reflexionsbedingung mit schnell abnehmendem Reflexionsvermögen. Das Mittelgebiet vollständiger Reflexion deckt sich mit unseren Ergebnissen; nur in ihm gibt es für dicke Kristallplatten eine von der Dicke des Kristallstückes unabhängige Amplitude des reflektierten Strahles, in ihm wird bei weitem der Hauptteil der Energie reflektiert, die überhaupt in den Sekundärstrahl gelangt. In dem Außengebiete der Reflexion bleibt die Stärke des reflektierten Strahles von der Kristalldicke abhängig, wenn man die Randbedingung am unteren Rande einer Kristallplatte berücksichtigt. Dies muß aber geschehen, weil bei den experimentellen Ausmaßen die Felder an der Rückseite einer Kristallplatte trotz der Massenabsorption erheb-

lich bleiben, und deshalb ist die Art, wie Darwin durch Grenzübergang zu verschwindender Absorption sich für die Außengebiete bestimmte Intensitäten des reflektierten Strahles verschafft, nicht einwandfrei. Im Hinblick auf die Ausgestaltung der Theorie für mehrere Interferenzstrahlen scheint mir der von Darwin verkannte Charakter seiner Gleichung für x gerade das Wichtigste zu sein, das auch Darwin bei konsequenter Berücksichtigung der Randbedingungen auf die unten als Pendellösung bezeichnete Ausbreitungsform des Feldes geführt hätte.

§ 1. Gang der Untersuchung, allgemeine Einführung einiger Begriffe.

a) *Die Laueshe Theorie als Grundglied einer Entwicklung.* Die bisherige experimentelle Erfahrung hat gelehrt, daß die Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen durch die Dispersionselektronen (Dipole) der Körper nur in sehr geringfügigem Maße beeinflußt werden kann. Daher darf in der Laueschen Theorie, die als erste Näherung einer Dispersionstheorie aufgefaßt werden soll, die Geschwindigkeit der Wellen gleich c ($3 \cdot 10^{10}$ cm/sec) gesetzt werden; umgekehrt sind die geometrischen Folgerungen aus Laues Formeln ein Zeichen, wie genau die vorausgesetzte Beziehung zutrifft. Setzt man die Frequenz der Röntgenwellen in die optische Dispersionsformel ein, die unter der Annahme abgeleitet wird, daß die Eigenfrequenzen der Elektronen nahe dem optischen Gebiete liegen, so erhält man für den Brechungsindex einer einzelnen Röntgenwelle einen Wert, der um ca. 10^{-4} kleiner ist als 1, und diese Abweichung wird wohl allgemein die Größenordnung geben, um die auch im Falle der Ausbreitung mehrerer Interferenzstrahlen im Kristall der Brechungsindex, d. h. das Verhältnis von Lichtgeschwindigkeit c zu Phasengeschwindigkeit q, sich von 1 unterscheidet. In der optischen Dispersionstheorie wird gezeigt, daß die Veränderung der Phasengeschwindigkeit auf die Wechselwirkung der Elektronen zurückzuführen ist. Aus der Kleinheit der Änderung im Falle der Röntgenstrahlen kann somit auf die Kleinheit der Wechselwirkung geschlossen werden, und wenn in der aufzustellenden Theorie die Quadrate der Abweichungen

vernachlässigt werden, so ist das mathematisch zu verstehen als Entwicklung des Problems nach den Größen, die die Wechselwirkung messen, und Beschränkung auf die Wechselwirkung niedrigster Ordnung.

In diesem Sinne ist die Lauesche Theorie das Grundglied der Entwicklung, da in ihr die Wechselwirkung Null ist. Der Lauesche Gedankengang sei kurz zusammengefaßt, indem hierbei gleich einige abkürzende Bezeichnungen eingeführt werden mögen. Ist ω die Frequenz, so ist eine ebene Welle gegeben durch die periodische Funktion $e^{-i\omega t + i(\alpha x + \beta y + \gamma z)}$. Diese Welle schreitet mit der Geschwindigkeit

$$q = \frac{\omega}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}}$$

fort. Fassen wir $(\alpha\,\beta\,\gamma)$ als Komponenten eines Vektors $\mathfrak{k}$ auf, des *Ausbreitungsvektors*, so ist q bestimmt durch die Länge des Vektors; die Richtung der Wellennormalen durch seine Richtung; und die periodische Funktion wird kürzer unter Einführung des Vektors $\mathfrak{r} = (x, y, z)$ geschrieben

$$e^{-i\omega t + i(\mathfrak{k}\mathfrak{r})}.$$

Die Länge $|\mathfrak{k}| = k$ soll die *Ausbreitungskonstante* heißen. Zwei Wellen mit gleichem Vektor $\mathfrak{k}$ heißen *gleichlaufend*.

Die Lauesche Theorie geht davon aus, daß Richtung und Geschwindigkeit des einfallenden Strahles, also sein Ausbreitungsvektor $\mathfrak{k}_0$, bekannt ist. Es wird behauptet, daß im Kristall eine Dipolwelle entsteht, gleichlaufend mit der einfallenden Welle. Hierin liegt die erste Vernachlässigung der Wechselwirkung, da in Wahrheit andere Dipolschwingungen entstehen. Nun werden die Kugelwellen, die von den schwingenden Dipolen ausgehen, für unendliche Entfernung vom Kristall summiert und festgestellt, in welchen Richtungen maximale Amplitude auftritt. Bei dieser Feststellung wird zum zweiten Male von den Wechselwirkungen abgesehen, indem vorausgesetzt wird, daß auch die abgespaltenen Interferenzstrahlen im Kristallinnern die Phasengeschwindigkeit c haben.

b) Endlichkeit des Kristalls bei Laue. Es hängt mit dieser Vernachlässigung, wie wir sehen werden, aufs engste zusammen, daß Laue gezwungen ist, die Betrachtungen an einem Kristallstück von endlicher Ausdehnung vorzu-

nehmen. Dieser Umstand bedeutet keine Vereinfachung der Theorie, da von der Größe des Kristalls abhängende Beugungserscheinungen die wesentlichen Teile der Formeln nicht in der einfachsten Gestalt hervortreten lassen. Jede Richtung maximaler abgebeugter Intensität ist nämlich, wie in der Theorie des (endlichen) optischen Beugungsgitters, von einem Kegel von Richtungen begleitet, in dem die Intensität aufs heftigste schwankt, — Schwankungen, die durch die Größe und Form des Kristallbrockens bedingt sind und im ganzen genommen eine Verwaschenheit der Interferenzrichtung und damit ein endliches Auflösungsvermögen des endlichen Gitters ergeben.

Diese Komplikation ließe sich vermeiden, wenn der Laueschen Theorie ein unendlich ausgedehntes Gitter zugrunde gelegt würde. Dann fallen die Beugungserscheinungen neben den Maximis fort und das Auflösungsvermögen ist unendlich groß in dem Sinne, daß wenn die Bedingungen für maximales Zusammenwirken aller Dipole streng erfüllt sind, die Amplitude unendlich ist; sind sie nur um ein Kleines verfehlt, so ist die Amplitude endlich und daher verschwindend gegenüber dem Maximum. Bei der starr gegebenen Ausbreitungsweise der Dipolwelle läßt sich im unendlichen nach Lauescher Art behandelten Kristall die rein kinematische Folgerung nicht vermeiden, daß zum Entstehen eines Interfererenzstrahls die Ausbreitungsbedingungen mathematisch scharf erfüllt sein müssen.

c) *Unbegrenztheit des Kristalls in der dynamischen Theorie.* Anders ist es in der dynamischen Theorie, in der die Bewegung der Dipole durch das selbsterzeugte Feld bestimmt wird. Der Kristall besitzt hier eine gewisse Schmiegsamkeit und Anpassungsfähigkeit für den Fall, daß die Anregung zur Abspaltung von Interferenzstrahlen nicht die beste ist. Daher liefert auch geringere Güte der Anregung noch erhebliche Interferenzstrahlen und das dynamische Auflösungsvermögen ist im Gegensatz zum kinematischen auch im unendlichen Kristallgitter endlich.

Ja, der dynamisch regulierte Kristall übt sogar einen gewissen „Selbstschutz“ gegen zu großes Ansteigen der Intensität aus, indem er die Phasengeschwindigkeit der Dipolwelle vom Wert c abweichen läßt. Sobald die Geschwindigkeit $q \mp c$

ist, sind nämlich auch im unendlichen Kristall die entstehenden Amplituden endlich; die obige extreme Folgerung der Laueschen Theoie hängt an der Annahme $q = c$.

In dem *engen Zusammenhang zwischen Phasengeschwindigkeit und Amplitude* liegt der Kern der dynamischen Theorie und deshalb soll gleich hier die folgende, leicht zu erweiternde Überlegung (vgl. § 2 und § 5) zum Verständnis dieses Punktes beitragen.

Der Kristall sei durchzogen von einer Dipolwelle vom Ausbreitungsvektor $\mathfrak{k}$. Ihre Phasengeschwindigkeit sei q.

Wir suchen den Teil des Feldes im Punkte P (Fig. 1), der gleichlaufend hiermit ist. Fassen wir eine Netzebene $N \perp \mathfrak{k}$ ins Auge. In ihr schwingen die Elektronen in gleicher Phase. Die von ihr ausgehenden Kugelwellen haben sich in einiger Entfernung zu einer Wellenfront geglättet, die parallel $\mathfrak{k}$, aber mit der von q verschiedenen Geschwindigkeit c fortschreitet; ihr Ausbreitungsvektor sei $\mathfrak{k}_0$. Das Feld in P ist die Summe der Wirkungen aller von P aus entgegen der Richtung $\mathfrak{k}$ liegenden Netzebenen; es wird unendlich, wenn alle Wirkungen in gleicher Phase eintreffen, was $k = k_0$ voraussetzt (Maximum der Resonanz des entstehenden Feldes auf die Dipolwelle). Je mehr k von k_0 abweicht, um so geringer ist die Zahl der Netzebenen, deren Wirkungen merklich in gleicher Phase in P ankommen, desto vollständiger die gegenseitige Vernichtung. Wird $k = k_0 (1 + \varepsilon)$ gesetzt, so ist, wie in § 2 gefunden wird, die Amplitude des Feldes proportional $1/\varepsilon$. ε, die Abweichung des Brechungsindex vom Wert 1, heißt der *Resonanzfehler*. Die Laueesche Theorie beschäftigt sich mit dem Fall $\varepsilon = 0$ und muß deshalb den Kristall endlich groß nehmen, um unendliche Amplituden zu vermeiden.

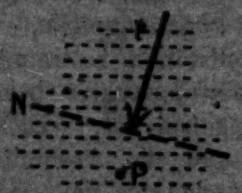


Fig. 1.

d) *Reziprokes Gitter, elementares Interferenzfeld.* Es sei angenommen, daß durch den Ansatz der Elektronenwelle $\mathfrak{k}_i$ ein Feld entsteht, aus dem einzelne ebene Wellen infolge ihrer Intensität ganz unzweideutig hervorragen, die Interferenzstrahlen im engeren Sinne. Im Sinne der Laueschen Theorie muß verlangt werden, daß ihre Ausbreitungskonstanten k_i gleich k_0 sind, damit unendliche Amplitude, volle Resonanz, eintritt.

Ich habe diese Bedingung durch die Konstruktion einer Kugel in dem zum Kristall „reziproken" Punktgitter geometrisch anschaulich zu machen gesucht.[1]) Es ist dies in unserem Falle das rechtwinklige Gitter, in dem die Abstände benachbarter Punkte, statt wie beim Kristall $2a$, $2b$, $2c$ zu sein, π/a, π/b, π/c sind. Eine Kugel vom Radius k_0 ist um einen Punkt beschrieben, der vom Nullpunkt des Gitters aus entgegen dem einfallenden Strahl im Abstand k_0 liegt. Dann sind die Vektoren vom Kugelmittelpunkt zu den Gitterpunkten die Ausbreitungsvektoren der Interferenzwellen, und die Bedingung $k_s = k_0$ heißt, ein Gitterpunkt (s) muß *genau* auf der Oberfläche der Kugel vom Radius k_0 gelegen sein. Die jetzige Theorie wird gerade den Fall betrachten, daß die Gitterpunkte *in kleinen Abständen* von der Kugeloberfläche liegen, die von Punkt zu Punkt, d. h. für jeden Interferenzstrahl, verschieden groß sein können. Da die Kugel in bezug auf Richtung, Geschwindigkeit und Amplitude ein getreues Abbild der Ausbreitung des Feldes ist, heiße sie *Ausbreitungskugel*, ihr Mittelpunkt der *Ausbreitungspunkt*. Ihr Radius ist immer k_0 und sie ist vollständig bestimmt, wenn von einer einzigen Welle der Ausbreitungsvektor bekannt ist, da hierdurch ihr Mittelpunkt gegeben ist. Die verschiedenen Interferenzstrahlen sind durch die Ausbreitungskugel einander *zugeordnet* und verbunden zu der starren Einheit des *elementaren Interferenzfeldes*. Das elementare Interferenzfeld für Röntgenfrequenzen ist in dem Kristallgitter jene einfachste Form der Wellenausbreitung, die in der Optik die einzelne ebene Welle ist. Wie die optische Dispersionstheorie die Frage beantwortet: welches ist die Bedingung dafür, daß eine ebene Welle unter Beibehaltung ihrer einfachen Form im Körper sich ausbreiten kann, so gilt es hier Antwort zu gewinnen: wann kann ein Interferenzfeld unverändert durch die Einwirkung der schwingenden Ladungen den Kristall durchsetzen?

e) *Ausbreitung im Kristallinnern.* Wie in der Optik soll also ein solcher Zustand der Dipolschwingungen aufgesucht werden, daß die Schwingungen selbst durch das von ihnen erzeugte Feld unterhalten werden. Setzen wir zur Probe eine

1) P. P. Ewald, Physik. Zeitschr. 14. p. 465. 1913; vgl. auch Enzykl. d. math. Wiss. V, 24, Art. Laue, Wellenoptik. Nr. 48. — Vgl. die Erörterungen in § 3.

einzige Dipolwelle mit dem beliebigen Ausbreitungsvektor $\mathfrak{k}_1$ an; dieser Ansatz genügt den dynamischen Forderungen offenbar nicht, wenn aus ihm außer der gleichlaufenden Interferenzwelle $\mathfrak{k}_1$ (die immer entsteht) weitere Wellen $\mathfrak{k}_i$ folgen. Vielmehr wird jede dieser Wellen $\mathfrak{k}_i$ ihrerseits eine gleichlaufende Dipolwelle veranlassen. Im ganzen entstehen ebenso viele durch die Ausbreitungskugel einander zugeordnete Dipolwellen, wie es Interferenzwellen gibt.

Alle diese Dipolwellen geben dasselbe Interferenzfeld (*Reziprozitätssatz*). Der Dipolansatz $\mathfrak{k}_1$ läßt sich deshalb durch Dipolwellen $\mathfrak{k}_2 \ldots \mathfrak{k}_n$ vervollständigen, ohne daß neue Interferenzrichtungen auftreten. Die Amplitude irgend einer Interferenzwelle $\mathfrak{k}_i$ setzt sich dann aus Teilen zusammen, die von *sämtlichen* Dipolwellen $\mathfrak{k}_1 \ldots \mathfrak{k}_n$ erzeugt werden.

Auf einen derartigen Ansatz der Dipolschwingungen, der ein ganzes elementares Interferenzfeld nachahmt, ist nun der dynamische Zusammenhang zwischen Dipolschwingung und Feld anzuwenden, der durch die Schwingungsgleichung der Dipole gegeben ist. Da nur die gleichlaufenden Bestandteile von Elektronenschwingung und Feld sich verknüpfen lassen, zerfällt die Schwingungsgleichung in n Gleichungen für die n Interferenzrichtungen. Diese Gleichungen sind homogen, weil das Feld selber proportional der Schwingungsamplitude der Elektronen ist.

Damit das elementare Interferenzfeld bestehen kann, müssen also n Schwingungsamplituden $\mathfrak{a}_1 \ldots \mathfrak{a}_n$ aus n homogenen Vektorgleichungen bestimmt werden. Dies erfordert das Verschwinden der Determinante aus den Koeffizienten der Amplitudenkomponenten — hier also einer Determinante vom Grade $3n$, die sich aber auf den Grad $2n$ reduziert, weil die Transversalität der Schwingungen, die durch die Form der Vektorgleichungen gesichert ist, die Anzahl der wahren Unbekannten auf $2n$ Komponenten herabsetzt. Diese Bedingung der Lösbarkeit ist die *Dispersionsgleichung*. Was wird durch sie bestimmt? Der eine willkürlich angesetzte Ausbreitungsvektor $\mathfrak{k}_1$ oder aber, was nach dem obigen dasselbe ist: der Ausbreitungspunkt.

Das Problem der Ausbreitung im unbegrenzten Kristall ist hiermit gelöst. Man gebe die Richtung *eines* Interferenzstrahles, so ist seine Geschwindigkeit und die der zugeordneten

Strahlen bekannt und das Amplitudenverhältnis der Strahlen bestimmt. Genau wie in der optischen Theorie für Kristalle: wenn die Richtung des Strahles gegeben ist, ist seine Geschwindigkeit — oder, wie besser gesagt sei, ist durch die Normalenfläche sein Ausbreitungsvektor bekannt. Für optische Frequenzen entsteht aus dem Ansatz einer Elektronenwelle $\mathfrak{E}_1$ nur *eine* Feldwelle von großer Amplitude: die gleichlaufende. Die optische Dispersionstheorie zeigt, daß für diesen Fall die Normalenfläche des rhombischen Kristalls eine zweischalige Fläche ist, so daß zu jeder Ausbreitungsrichtung der Welle *zwei* verschieden lange Vektoren $\mathfrak{k}$ gehören (für die beiden Polarisationsrichtungen). Im Falle des aus n Wellen bestehenden Interferenzfeldes ist die entsprechende Fläche, die allgemeiner *Dispersionsfläche* heißen soll, eine Fläche mit $2n$ Schalen. Besteht beispielshalber ein Interferenzbild nur aus zwei Strahlen, so gibt es für jede Schwingungsrichtung (senkrecht und parallel zur Ebene der Strahlen) zwei Möglichkeiten der Ausbreitung. Es verdient besonders hervorgehoben zu werden, daß jede dieser Ausbreitungsweisen mit einem *ganz bestimmten Amplitudenverhältnis* der Strahlen verbunden ist.

Damit in der Laueschen Theorie ein n-strahliges Interferenzbild auftritt, muß der Ausbreitungspunkt eine mathematisch scharf bestimmte Lage haben. In dieser Weiterführung der Theorie ist ein gewisser Bereich für den Ausbreitungspunkt möglich, weil ja die Ausbreitungskugel nicht *genau* durch die n Punkte des reziproken Gitters zu gehen braucht, sondern nur nahe an ihnen vorbei. Aber dieser Bereich ist klein, und wenn der Ausbreitungspunkt ihn verläßt, schwinden die Strahlen oder es treten neue hinzu. Die Dispersionsfläche, die unter Berücksichtigung von genau n Strahlen abgeleitet worden ist, gilt daher nur innerhalb des Bereiches, in dem wirklich die n Strahlen die vorherrschenden sind. Wird die — als willkürlich gegeben gedachte — Richtung eines Strahles 1 erheblich abgeändert, so daß statt der n Interferenzwellen deren m ihm zugeordnet sind, so ist die Dispersionsfläche in der Umgebung der neuen Richtung $2m$-schalig. Wie viele Interferenzwellen für jede Richtung des Strahles 1 auftreten, ist ein Problem, dessen Lösung hier nicht zu erstreben ist. Könnte die Dispersionsfläche, wie in der Optik die Normalenfläche, für alle Richtungen des Strahles 1 gezeichnet werden,

so wäre es eine sehr vielschalige (streng genommen unendlich vielschalige) Fläche. In jeder Richtung würde eine Schale nur kleine Entfernung von der Kugel vom Halbmesser k_0 haben, weil der Primärstrahl immer auftritt; während von den anderen Schalen sich mehr oder weniger viele — je nach der Richtung — dieser Kugel stark nähern. Wenn oben bei Aufstellung der Dispersionsfläche die Existenz einer bestimmten Anzahl n von Strahlen vorausgesetzt wurde, so heißt dies, daß innerhalb eines gewissen Bereiches, in dem $2n$ Schalen der vollständigen Dispersionsfläche der Kugel k_0 sehr viel näher kommen als die anderen Schalen, eine Entwicklung der Fläche angegeben werden soll.

f) *Notwendigkeit des Randproblems.* Mit der Aufstellung der Dispersionsgleichung, ihrer Deutung als Dispersionsfläche und der Bestimmung von Geschwindigkeiten und Amplitudenverhältnissen der Interferenzwellen ist somit dasselbe erreicht wie in der Kristalloptik mit der Ermittelung der Normalenfläche. Genügt dies, um sich Rechenschaft zu geben über die Intensitäten der Interferenzstrahlen, wie sie bei einem Versuche zu erwarten sind, selbst wenn vorausgesetzt wird, daß dessen Bedingungen sich durch Verwirklichung ebener monochromatischer Wellen und eines völlig regelmäßigen Kristalls besonders durchsichtig gestalten ließen? Die Frage muß auf das entschiedenste verneint werden. Die Normalenfläche und die Dispersionsfläche sind kurz zusammengefaßte Aussagen über die Ausbreitungsweise von Wellen *im Innern* des Kristalls. Die Erklärung des Experiments muß von der *von außen einfallenden Welle* $\mathfrak{E}_0$ ausgehen und zeigen, welche Zustände im Innern durch sie bedingt werden. Während der bisherige Teil der Theorie der Röntgeninterferenzen sich mit Zuständen befaßt hat, die in unveränderter Form den Kristall durchziehen, müssen nun gerade veränderliche Zustände betrachtet werden, bei denen wie im Experiment, der Energiestrom von einer Richtung in ein ganzes Bündel von Richtungen aufgespalten wird, bei denen Strahlrichtungen, die nicht in die Gitterabstände hineinpassen, allmählich unterdrückt und andere auf ihre Kosten um so stärker herausgehoben werden. Wird hierbei der Zustand erreicht, der als gültig für das Kristallinnere gefunden worden ist? Treffen schließlich die für ihn errechneten Ampli-

tudenverhältnisse ein, und welche sind es bei der Möglichkeit für den Ausbreitungspunkt, auf einer der $2n$ Schalen der Dispersionsfläche zu liegen? Oder erstreckt sich gar, wie Laue annahm, der Einfluß der einfallenden Welle bis in solche Tiefen, daß alle Dipole praktisch nur durch sie zu ihren Schwingungen angeregt werden, wie es ja am Rande sein muß, wo die Interferenzwellen noch keine große Stärke haben; und ist hierdurch die ganze bisherige Betrachtung über den Haufen geworfen?

Diese Fragen erläutern zur Genüge die Zweifel, die man hegen muß, ob die bisher aufgestellte Theorie imstande ist, auch nur für die Erklärung des einfachsten Experimentes von Wert zu sein. Sie wäre es in der Tat nicht, wenn es nicht durch sie gelänge, die Zustände im Innern mit der einfallenden Welle in Verbindung zu setzen, wenn sie nicht die Grundformen der Wellenausbreitung herstellte, aus denen die Lösung für das Randproblem sich aufbaut.

g) *Das Randproblem in der Optik.* Zur Veranschaulichung des Zusammenhanges zwischen den bisherigen Betrachtungen und dem Randproblem kann auf die eigentliche Kristalloptik zurückgegriffen werden. Es falle auf den Kristall, der den unteren Halbraum erfüllt, eine ebene linearpolarisierte Welle $\mathfrak{E}_0$ auf. Es ist in II gezeigt worden, daß der Zustand im Innern sich aus den elementaren Schwingungsformen des unbegrenzten Kristalls aufbauen läßt, deren Ausdruck in der Optik die zweischalige Normalenfläche ist. Werden nämlich dieselben Dipolschwingungen im begrenzten Kristall angesetzt, wie im unbegrenzten, so gehen vom Rand ebene Wellen aus, die zu den im unbegrenzten Kristall bestehenden Wellen hinzutreten. Diese Wellen (*Randwellen*) haben weder gleiche Richtung noch gleiche Geschwindigkeit wie die *Binnenwellen* des unbegrenzten Kristalls, sondern ihre Geschwindigkeit ist c und ihre Richtung hängt mit Richtung und Geschwindigkeit der Binnenwellen nach dem Brechungsgesetze zusammen. Zu jeder Binnenwelle gehört eine Randwelle von gleicher Polarisation. Gelingt es, im halben

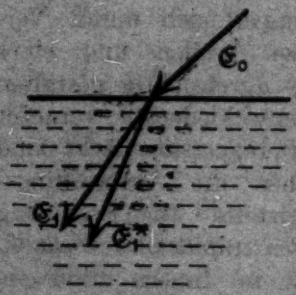


Fig. 2.

Kristall sowohl einfallende Wellen wie Randwellen zum Verschwinden zu bringen, indem nur Binnenwellen benutzt werden, wie sie nach Angabe der Normalenfläche im Kristallinnern vorkommen dürfen, so ist auch für den halben Kristall der dynamisch mögliche Zustand gefunden. Die einfallende optische Welle kann durch zwei verschieden polarisierte Randwellen aufgehoben werden, wenn diese mit ihr gleiche Richtung haben. Es ist also nötig, an den beiden Schalen der Normalenfläche zwei Dipolwellen derart auszusuchen, daß die Randwellen ebenso fortschreiten, wie die einfallende Welle. Diese Dipolwellen und die mit ihnen gleichlaufenden Binnenwellen $\mathfrak{E}_1$ und $\mathfrak{E}_1^*$ haben im allgemeinen Richtungen die sowohl voneinander, wie von der Richtung der einfallenden Welle abweichen (Fig. 2). So entsteht anstatt einer einzigen Fortsetzung des einfallenden Strahles wegen der Randbedingungen ein Strahlenpaar (Doppelbrechung), das der Kristall sich aus der ihm gemäß der Normalenfläche zur Verfügung stehenden Mannigfaltigkeit von elementaren Schwingungsformen durch *Anpassung* an die Bedingung der äußeren Anregung heraussucht.

h) *Lösung des Randproblems bei Röntgenstrahlen.* Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse für Röntgenwellen. Auch hier kommt durch das Auftreten des Randes zu jeder Binnenwelle eine Randwelle von der Geschwindigkeit c und entsprechender anderer Richtung hinzu. Das elementare Interferenzfeld im berandeten Kristall besteht daher aus n Binnenwellen und n Randwellen. Letztere, sowie die einfallende Welle stören das dynamische Gleichgewicht, das herrschen würde, wenn allein Binnenwellen sich gemäß den Anweisungen der Dispersionsfläche ausbreiten würden.

Die $2n$ Möglichkeiten, dynamisch richtige Binnenwellen anzusetzen, können nun dazu benutzt werden, um einfallende und Randwellen zum Verschwinden zu bringen. Hierfür müssen die Randwellen des einen Strahls — er heißt *Primärstrahl* — der Richtung nach sämtlich mit dem einfallenden Strahl zusammenfallen. Dies erfordert geeignete Wahl der Ausbreitungspunkte der $2n$ elementaren Interferenzfelder auf den $2n$ Schalen der Dispersionsfläche. Es zeigt sich, daß gleichzeitig bei den andern Interferenzrichtungen gerade die Randstrahlen der $2n$ elementaren Felder zusammenfallen. Hierdurch ist es möglich, die $2n$ Amplituden der zu überlagernden Felder so zu be-

stimmen, daß die $(n-1)$ Randstrahlen der Sekundärstrahlen verschwinden und zudem der Randstrahl des Primärstrahls das einfallende $\mathfrak{E}_0$ aufhebt. Im Kristallinnern bleiben dann allein $2n$ Systeme von Binnenwellen übrig, von denen jedes dynamisch möglich ist.

Faßt man eine Lauesche Interferenzrichtung ins Auge, so gibt es bei dieser Lösung $2n$ Binnenwellen, deren Ausbreitungsrichtungen sehr nahe mit ihr zusammenfallen; sie entsprechen dem Wellenpaar, das in der Optik aus der einfallenden Welle entsteht, wenn das elementare Interferenzfeld nur von einem einzigen Strahle gebildet wird. Die Unterschiede in den Ausbreitungsvektoren von je $2n$ zusammengehörenden Binnenwellen sind so gering, daß es zu ausgesprochenen Schwebungen kommt und die Lösung so aufgefaßt werden kann, als entständen durch die einfallende Welle n Interferenzwellen von veränderlicher Amplitude. Am Rande sind die Amplituden der abgespaltenen Interferenzstrahlen ganz klein und nur der Primärstrahl hat eine Amplitude von der Größe des einfallenden Strahles. Im Innern finden dann charakteristische Energieumsetzungen zwischen den Strahlen statt.

Das elementare Interferenzfeld, das in unveränderlicher Form sich im Kristall fortzupflanzen vermag, liefert also die Bausteine, aus denen die durch mannigfachen örtlichen Wechsel ausgezeichnete Lösung des Randproblems aufgebaut wird. Mit Berücksichtigung der einfallenden Welle bilden die Schwingungsgleichungen der Dipole ein System inhomogener linearer Gleichungen. Dies System kann gelöst werden, wenn die Lösungen des homogenen Systems für den unbegrenzt gedachten Kristall bekannt sind.

§ 2. Das elementare Interferenzfeld im ganzen Kristall.

a) *Das Potential des ganzen Kristalls; Ausbreitungskugel.* Der „ganze" oder „unberandete" Kristall bestehe für die Zwecke der Rechnung aus dem nach allen Richtungen unendlich ausgedehnten rechtwinkligen Punktgitter der Punkte

$$(1)\quad \mathfrak{R}_{lmn} = (X_l, Y_m, Z_n) = (2al, 2bm, 2cn) \quad -\infty \ldots l, m, n \ldots +\infty.$$

$2a$, $2b$, $2c$ sind die Abstände der Punkte in den Richtungen der 3 Koordinatenachsen, l, m, n drei ganzzahlige Indizes. In den Gitterpunkten befinden sich die Dispersionselektronen, die, wenn sie in Schwingungen versetzt sind, in ihrer Wirkung

Dipolen gleichen. Ist $\mathfrak{p}\, e^{-i\omega t}$ das mit der Frequenz ω veränderliche Moment eines Dipols, so erhält man das von ihm ausgehende Feld $\mathfrak{E}$ in bekannter Weise durch Rotationsbildung am Hertzschen Potential

$$\mathfrak{E} = \left\{ \operatorname{rot}\operatorname{rot} \mathfrak{p} \frac{e^{ik_0 r}}{r} \right\} \cdot e^{-i\omega t}.$$

r (später r_{lmn}) ist hierin der Abstand des Aufpunktes vom Ort des Dipols, ferner

$$k_0 = \frac{\omega}{c}.$$

Welches Feld entsteht, wenn eine ebene Dipolwelle das Gitter durchzieht? Das Moment der Dipole sei bei dieser Schwingung bis auf den zeitlichen Faktor $e^{-i\omega t}$

$$\mathfrak{p}_{lmn} = \mathfrak{p}\, e^{i(\mathfrak{k}\mathfrak{R}_{lmn})}. \tag{2}$$

Der *Ausbreitungsvektor* $\mathfrak{k}$ der Welle soll die Komponenten (α, β, γ) haben, so daß, wenn die Winkel der Welle gegen die 3 Achsen 1, 2 und 3 heißen,

$$\alpha = k \cos 1\,, \quad \beta = k \cos 2\,, \quad \gamma = k \cos 3\,. \tag{3}$$

Das Hertzsche Potential der so angeregten Dipole ist die Summe der Einzelpotentiale

$$\mathfrak{p}\,\Pi = \mathfrak{p} \sum \frac{e^{ik_0 r_{lmn} + i(\mathfrak{k}\mathfrak{R}_{lmn})}}{r_{lmn}}.$$

Die Summation läßt sich in Strenge ausführen, ohne Rücksicht auf die Größenverhältnisse von Wellenlänge zu Gitterabständen, und es gilt hier dieselbe Reihe für das Potential wie in meiner früheren Arbeit zur Kristalloptik, die von dem gleichen Ansatze einer ebenen Dipolwelle ausging.[1]) Es ist nämlich

$$\Pi = -\frac{\pi}{2abc} \sum_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{i((l\pi/a+\alpha)x + i(m\pi/b+\beta)y + i(n\pi/c+\gamma)z}}{k_0^2 - (l\pi/a+\alpha)^2 - (m\pi/b+\beta)^2 - (n\pi/c+\gamma)^2}, \tag{4}$$

l, m, n sind hierin ganzzahlige Summationsindizes. Führen wir das Volumen $8abc = v$ ein, das einen Dipol enthält, und nennen wir

$$(l\pi/a + \alpha)\,, \quad (m\pi/b + \beta)\,, \quad (n\pi/c + \gamma) \tag{4'}$$

1) I, § 6, Formel 7. Die Strahlrichtung war dort die umgekehrte, daher unterscheiden sich α, β, γ im Vorzeichen. Außerdem sind die Vorzeichen der Summenzeiger gegenüber jener Formel verändert.

Komponenten des Vektors $\mathfrak{k}_{lmn}$, dessen Betrag in üblicher Weise k_{lmn} heißt, so ist das Potential übersichtlicher zu schreiben

$$(4'') \qquad \Pi = -\frac{4\pi}{v} \sum_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{i(\mathfrak{k}_{lmn} \mathfrak{r})}}{k_0^2 - k_{lmn}^2} .$$

Die einzelnen Summenglieder stellen zusammen mit dem zu ergänzenden Zeitfaktor ebene Wellen vom Ausbreitungsvektor $\mathfrak{k}_{lmn}$ vor. Sie treten mit mehr oder weniger großer Amplitude auf, je nachdem die Länge ihres Ausbreitungsvektors nahe mit k_0 übereinstimmt oder nicht. Es ist also notwendig, eine Übersicht über die Ausbreitungsvektoren zu gewinnen.

Diesem Zwecke dient das „*reziproke Gitter*", das ist hier[1]) ein rechtwinkliges Gitter mit den Abständen π/a, π/b, π/c nach den 3 Achsen. In dieser Arbeit soll die Lage seiner Achsen immer die gleiche sein wie in Fig. 8.

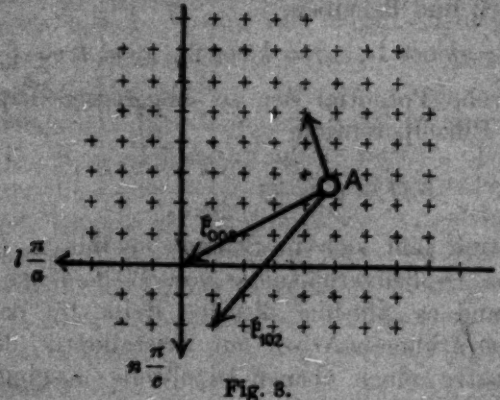


Fig. 8.

Der Punkt $A = (-\alpha, -\beta, -\gamma)$ heißt der *Ausbreitungspunkt*. Der Vektor vom Ausbreitungspunkt zum Gitterpunkt (l, m, n) ist der *Ausbreitungsvektor* $\mathfrak{k}_{lmn}$. Denn seine Komponenten haben nach (4') den richtigen Wert. Insbesondere hat der Vektor in den Nullpunkt den Wert

$$(5) \qquad \mathfrak{k}_{000} = (\alpha, \beta, \gamma) = \mathfrak{k} \; ;$$

$\mathfrak{k}$ war der Vektor der Dipolwelle. Daher gilt: das Grundglied 000 des Potentials ist eine zur Dipolwelle gleichlaufende Welle.

1) Vgl. Verallgemeinerung für schiefwinklige Kristallgitter bei v. Laue, Enzykl. d. math. Wiss., l. c.

Auch die Amplitude der Welle ($l\,m\,n$) findet leicht ihre geometrische Deutung. Man lege um den Ausbreitungspunkt die Kugel vom Halbmesser k_0, die *Ausbreitungskugel*. Der Nenner in (4″) hängt aufs engste mit dem Abstand des Gitterpunktes ($l\,m\,n$) von der Ausbreitungskugel zusammen. (4″) besagt also: durch den Ansatz einer ebenen Dipolwelle t_{000} entsteht ein Potential, bestehend aus ebenen Wellen, deren Ausbreitungsweisen mit Hilfe der Ausbreitungskugel durch die sämtlichen Punkte des reziproken Gitters vollständig festgelegt sind.

Es sind nun praktisch die Fälle der optischen und der Röntgenfrequenzen zu unterscheiden.

Bei *optischen Frequenzen* ist das Verhältnis vom Radius der Ausbreitungskugel zur Maschenweite des reziproken Gitters sehr klein:

$$k_0 : \pi/a = 2a/\lambda_0 ,$$

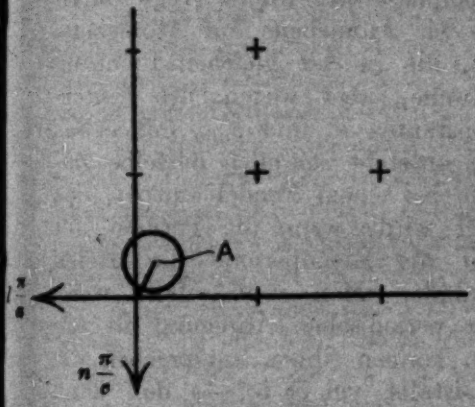


Fig. 4a.

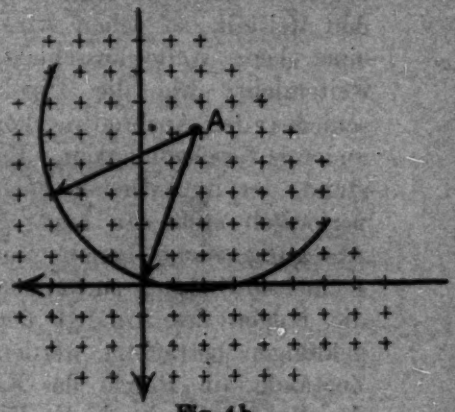


Fig. 4b.

wo λ_0 die Wellenlänge im Vakuum ist. Da die Wellenlänge λ und die Ausbreitungskonstante k_{000} im Körper gleiche Größenordnung mit den Werten λ_0, k_0 fürs Vakuum haben, und da λ_0 einige 100mal größer ist als der Atomabstand, so liegen Ausbreitungspunkt und -kugel ganz in der einen Ecke der ersten Gittermasche. Überragend große Amplitude hat nur die Welle 000 (Fig. 4a).

Bei *Röntgenfrequenzen* (Fig. 4b) hingegen ist die Wellenlänge kleiner, bis zu 100mal kleiner als der Gitterabstand 2a. Daher schließt die Ausbreitungskugel viele Maschen des Gitters ein, und außer dem Punkt 000 können noch eine Reihe von

anderen Gitterpunkten sehr nahe an ihrer Oberfläche liegen. „Sehr nahe" heißt offenbar soviel wie: nur um einen kleinen Bruchteil der Maschenweiten $\pi/a \ldots$ entfernt. Wenn dies der Fall ist, haben die entsprechenden Glieder des Potentials 4″ eine erheblich größere Amplitude als die anderen Glieder; sie sind die Interferenzwellen im engeren Sinne, die stark hervortreten gegenüber den unendlich vielen anderen, durch den gleichen Dipolansatz entstehenden Interferenzwellen der Summe 4″.

b) *Entstehung des Potentials; Reziprozität.* Zum Verständnis des Potentials 4″ diene folgende Überlegung. Wir haben schon in § 1 das Zustandekommen der Welle 000 betrachtet, die der Dipolwelle gleichläuft. Die Wellenfront, die von einer Atomebene senkrecht zu $\mathfrak{k}_{000}$ ausgeht, ist in kleiner Entfernung von dieser Ebene als eben anzusehen; begleiten wir eine feste Dipolphase auf ihrem Wege durch den Kristall, so sehen wir, wie Atomebene auf Atomebene eine ebene Welle ausschickt, die in der gleichen Richtung weiterzieht, wie die Dipolwelle, aber wegen des Unterschiedes der Ausbreitungskonstanten k_0 und k_{000} mit etwas anderer Geschwindigkeit. Es entsteht räumlich derselbe Zustand, der in zeitlicher Folge bei einem Pendel eintritt, das periodisch stoßweise angeregt wird, wenn die Periode der Anregung nicht genau mit der Eigenperiode der freien Pendelschwingung zusammenfällt. Man weiß, daß, wenn die Folgen des Anfangs der periodischen Anregung als abgeklungen betrachtet werden können (ihnen entsprechen die Zustände am Rande des Kristalls, vgl. § 5), — daß dann das Pendel die durch die Erregung erzwungene Frequenz angenommen hat und daß seine Amplitude umgekehrt proportional $\omega_0^2 - \omega^2$ ist, unter ω_0 die Eigenfrequenz des Pendels, unter ω die Frequenz der Anregung verstanden. In genau gleicher Weise entsteht im Kristall erzwungenermaßen das der Dipolwelle gleichlaufende Glied

$$\frac{e^{i(\mathfrak{k}_{000}\,\mathfrak{r})}}{k_0^2 - k_{000}^2}.$$

Nun ist aber der Ansatz $\mathfrak{k}_{000}$ der Dipolwelle gar nicht eindeutig. Er besagt nur etwas über die Phasen der Dipole, nicht über die ganze Anzahl von Wellenlängen, die zwischen ihnen zu ergänzen sind. Wegen der Werte (1) von $\mathfrak{R}_{l\,m\,n}$ bringen alle

Vektoren $\mathfrak{k}_i$ die gleichen Dipolschwingungen hervor, deren Komponenten sich von denen von $\mathfrak{k}_{000}$ um ganze Vielfache von $\pi/a, \pi/b, \pi/c$ unterscheiden. Hiernach sind die Ausbreitungsvektoren zu den sämtlichen Punkten des reziproken Gitters nichts anderes als die geometrische Deutung aller Möglichkeiten, eine und dieselbe Schwingungsform der Dipole zu beschreiben. Die mannigfachen Darstellungsweisen derselben Dipolbewegung werden im Potential $4''$ gewertet nach ihrer Fähigkeit, das Feld des Kristalls zur Resonanz zu bringen. Durch die Punkte des reziproken Gitters werden dem Ansatz $\mathfrak{k}_{000}$ unendlich viele andere gleichartige Ansätze *derselben* Dipolbewegung *zugeordnet*. Der *Reziprozitätssatz*, welcher sagt, daß sämtliche durch einen Ausbreitungspunkt einander zugeordneten Dipolansätze, gleiche Amplitude $\mathfrak{p}$ vorausgesetzt, dasselbe Potential und Feld ergeben, wird zur Selbstverständlichkeit.

Geometrisch äußert sich die Reziprozität darin, daß der Anfang des reziproken Gitters statt in den Endpunkt des Vektors $\mathfrak{k}_{000}$ ebensogut in den Gitterpunkt $(l\,m\,n)$, den Endpunkt irgend eines Vektors $\mathfrak{k}_{lmn}$, verlegt werden kann.

Nehmen wir die oben besprochenen, in Fig. 4b zum Ausdruck gebrachten Größenverhältnisse an. Es gibt Ausbreitungsvektoren, deren Betrag $< k_0$ ist und deren Feld deshalb eine Phasengeschwindigkeit $> c$ hat. Die Mehrzahl der Vektoren führt zu Punkten außerhalb der Ausbreitungskugel und zu Wellen mit Phasengeschwindigkeit $q < c$. Vergleichen wir die Amplituden für Wellen, deren Gitterpunkte außerhalb bzw. innerhalb der Kugel liegen, so zeigen sie den Vorzeichenunterschied, der in allen Resonanzvorgängen beim Durchschreiten des Resonanzmaximums auftritt. Es ist hier ein Amplitudensprung von $-\infty$ auf $+\infty$, weil Dämpfung fehlt.

c) *Ordnung des Feldes nach Resonanzfehlern.* Es werde gesetzt

$$k_{lmn} = k_0 (1 + \varepsilon_{lmn}) \,. \tag{6}$$

$k_0 \cdot \varepsilon_{lmn}$ ist der Abstand des Gitterpunktes $(l\,m\,n)$ von der Ausbreitungskugel. ε_{lmn} heißt der (geometrische) *Resonanzfehler* des Strahles $(l\,m\,n)$. Zugleich ist ε_{lmn} die Abweichung des *Brechungsindex* des betreffenden Strahles vom Wert 1, da als Brechungsindex das Verhältnis

$$c/q = k_{lmn}/k_0 = 1 + \varepsilon_{lmn}$$

definiert werden muß. Als *Materialkonstante* hat der Brechungsindex für Röntgenstrahlen im Kristall *keinen Sinn*. Schon in der Kristalloptik hängt er wesentlich von den Ausbreitungsbedingungen der Richtung und Polarisation ab und verdient diese Bezeichnung kaum noch — für Röntgenstrahlen vollends nicht mehr. Nur das eine läßt sich allerdings behaupten, da es nicht eine Folge des Materials, aus dem der Kristall besteht, sondern seines rein geometrischen Aufbaues und der Größenverhältnisse ist: im Kristall sind *wesentlich* nur Wellen, die mit Fast-Lichtgeschwindigkeit fortschreiten, $\varepsilon \ll 1$.

Beschränken wir das Potential 4'' auf die wesentlichen Glieder, indem wir nur die Punkte des reziproken Gitters in die Summe ziehen, die in sehr kleinen Abständen von der Ausbreitungskugel liegen. Um einen Anhalt zu haben, welche Punkte das sind, nehmen wir an, daß ein Strahl $\mathfrak{k}_{000}$ hierzu gehört. Indem statt der Bezeichnung durch 3 Indizes l, m, n die kürzere durch einen Index (i oder k) eingeführt wird, setzen wir für diesen Strahl den Index 1 fest und nennen ihn *Primärstrahl* — hier eine abkürzende Bezeichnung, da die physikalische Bedeutung als Fortsetzung des einfallenden Strahls erst im berandeten Kristall auftritt. Durch den Vektor $\mathfrak{k}_{000} = \mathfrak{k}_1$ soll auch der Dipolansatz beschrieben sein, der sich nach dem vorhergehenden ja prinzipiell durch jeden der zugeordneten Ausbreitungsvektoren darstellen läßt. Der Vorteil dieser Festsetzung ist jedoch, die Sicherheit zu gennen, daß die der Dipolwelle gleichlaufende Feldwelle zu den wesentlichen Gliedern der Summe gehört.

Sei nun die *Richtung* des Primärstrahles gegeben, so kommt für den Ausbreitungspunkt nur eine kleine Strecke in Betracht, die auf dieser Richtung in der nächsten Umgebung des Punktes $-k_0$ liegt. Sonst wäre die Voraussetzung nicht erfüllt, daß der Primärstrahl Interferenzstrahl im engeren Sinne ist. Die Kugel um den Punkt $-k_0$ selbst, die genau durch den Gitterpunkt 1 geht, läßt beurteilen, welche Gitterpunkte $2, 3, \ldots n$ der Erzeugung starker Interferenzstrahlen, vergleichbar dem Primärstrahl, überhaupt fähig sind, wenn der Ausbreitungspunkt in dem kleinen Wertbereich verschoben wird.

Nehmen wir, um vom Potential zum Feld überzugehen, an einem Summengliede

$$-\frac{4\pi}{v}\,\mathfrak{p}\,\frac{e^{i(\mathfrak{k}_i\mathfrak{r})}}{k_0^2-k_i^2}$$

die Operation rot rot vor. Ihr Ergebnis ist bekanntlich, daß die zu $\mathfrak{k}_i$ parallele Komponente der Amplitude unwirksam wird und nur die transversale Komponente $\mathfrak{p}_{\perp i}$, multipliziert mit dem Faktor k_i^2, in den Ausdruck fürs Feld eintritt:

$$\mathfrak{E}_i = -\frac{4\pi}{v}\,\mathfrak{p}_{\perp i}\,\frac{k_i^2}{k_0^2-k_i^2}\,e^{i(\mathfrak{k}_i\mathfrak{r})}. \tag{7}$$

Wird k_i nach (6) durch ε_i ausgedrückt und von ε_i nur die erste Potenz beibehalten, so ist das gesamte Feld, das aus dem Dipolansatz $\mathfrak{k}_1$ entsteht:

$$\mathfrak{E} = \sum_i \left\{\frac{2\pi}{v}\,\mathfrak{p}_{\perp i}\cdot\frac{1}{\varepsilon_i}\cdot e^{i(\mathfrak{k}_i\mathfrak{r})}\right\}. \tag{8}$$

Diese Darstellung kann als abgebrochene Entwicklung des aus dem Potential (4″) folgenden strengen Feldes nach den kleinen Größen ε_i betrachtet werden.

§ 3. Die Dynamik im ganzen Kristall.

Die Summe (8) gibt die wesentlichen Teile des Feldes wieder, das durch den Ansatz der Dipolwelle $\mathfrak{k}_1$, gleichlaufend dem Primärstrahl, entsteht. Sie ist das Ergebnis einer reinen Summation der Kugelwellen, die durch die vorgeschriebenen Dipolbewegungen entstehen. Es ist nun zu untersuchen, unter welchen Bedingungen die Dipolbewegungen selber durch das von ihnen erzeugte Feld unterhalten werden können (*dynamisch abgeschlossener Zustand*).[1])

a) *Aufstellung der Schwingungsgleichung.* Sei also die Richtung des Primärstrahles und damit ein geometrischer Ort für den Ausbreitungspunkt gegeben. Nach der am Schluß des vorigen Paragraphen angegebenen Weise werde festgestellt, daß nur n Interferenzstrahlen auftreten können, wenn der Ausbreitungspunkt in der Nähe des Punktes $-k_0$ auf dieser Richtung liegt. Die Frage ist: läßt sich aus dynamischen Erwägungen die Lage des Ausbreitungspunktes in diesem Bereiche bestimmen?

---

1) Vgl. I, § 2.

Von den Dipolen wird vorausgesetzt, daß sie dieselbe Schwingungsgleichung befolgen wie die Dispersionsdipole, also ohne Dämpfung:

$$\frac{m}{e}\ddot{\mathfrak{p}} + f/e\,\mathfrak{p} = e \times \text{erregende elektr. Kraft } \mathfrak{E}'.$$

Die Division mit der Ladung e ist nötig, um vom Moment $\mathfrak{p}$ auf die Amplitude der Schwingung zu kommen; unter Einführung der Eigenfrequenz $\omega_e = \sqrt{f/m}$ und Berücksichtigung der Abhängigkeit von der Zeit ist die Schwingungsgleichung

$$-\frac{m}{e^2}(\omega^2 - \omega_e^2)\,\mathfrak{p} = \mathfrak{E}'. \tag{9}$$

Wir werden voraussetzen, einen „normalen" Kristall vor uns zu haben, bei dem $(\omega^2 - \omega_e^2)$ von der Größenordnung der Röntgenfrequenzquadrate ist.

Welche erregende elektrische Kraft $\mathfrak{E}'$ wirkt auf den einzelnen Dipol? Man weiß aus der Dispersionstheorie, daß sie erhalten wird, wenn von dem Gesamtfelde der Beitrag des zu erregenden Dipols abgezogen wird. Dadurch erhält das Feld am Orte des Dipols statt des Wertes $\pm\infty$, den es bei Anwesenheit des Dipols hat, einen endlichen bestimmten Wert. Es ist sofort zu sehen, daß an dem Felde (8) durch diesen Abzug nichts geändert wird. Es enthält die Unstetigkeit nicht, die am Orte des Dipols eintritt, und ist die Summe so zahlreicher einander verstärkender Einzelwirkungen, daß der Ausfall eines endlichen Teiles eines einzigen Dipolfeldes nichts an seinem Werte ändern kann. Die abzuziehende Unstetigkeit liegt bei den unendlich vielen anderen Gliedern des strengen Ausdruckes fürs Feld, deren an sich schwache Wellen sich an den Orten der Dipole zu unendlichem Werte häufen. Ihre Singularität wird fortgenommen, und was als erregendes Feld übrig bleibt, ist in den wesentlichen Teilen gerade das Feld (8).

Die Schwingungsgleichung für den (l, m, n)ten Dipol wird mit dem richtigen Werte für das erregende Feld:

$$-\frac{m}{e^2}(\omega^2 - \omega_e^2)\,\mathfrak{p}_{lmn} = \frac{2\pi}{v}\sum_i \mathfrak{p}_{\perp i}\frac{1}{a_i}\,e^{i(\mathfrak{l}_i \mathfrak{R}_{lmn})}. \tag{10}$$

Sie soll erfüllt sein an den Orten der Dipole $\mathfrak{R}_{lmn}$, wo, wie im vorigen Paragraphen betont wurde,

$$e^{i(\mathfrak{l}_i \mathfrak{R}_{lmn})} = e^{i(\mathfrak{l}_i \mathfrak{R}_{lmn})}. \tag{11}$$

Daher genügt[1]) für $\mathfrak{p}$ der Ansatz

$$\mathfrak{p}_{lmn} = e \cdot \mathfrak{b}\, e^{i(\Omega_i \mathfrak{R}_{lmn})}, \tag{12}$$

wo $\mathfrak{b}$ die größte Elongation der Dipole ist. Die Konstanten fassen wir in der reinen Zahl

$$\Omega = -\frac{m}{e^2}(\omega^2 - \omega_e^2) \cdot \frac{v}{2\pi} \tag{13}$$

zusammen, die als *dynamischer Widerstand* des Gitters zu bezeichnen ist. Hiermit geht die Schwingungsgleichung über in die Gleichung

$$\mathfrak{b} = \frac{1}{\Omega} \sum_i \mathfrak{b}_{\perp i} \cdot \frac{1}{\varepsilon_i}. \tag{14}$$

Dies ist die lineare homogene Vektorgleichung, in deren Lösung das ganze Problem gipfelt. Durch sie wird die Dipolamplitude $\mathfrak{b}$ der Richtung nach bestimmt, wenn man die Resonanzfehler ε_i als bekannt voraussetzt. Die Amplitudenbestimmung kann ergänzt werden durch die Normierung

$$|\mathfrak{b}| = 1\,. \tag{15}$$

Die Lösbarkeit der Gleichung setzt einen gewissen Zusammenhang voraus zwischen den Größen, die bei Bildung der rechten Seite von (14) beteiligt sind; das sind die Resonanzfehler ε_i und die Richtungen der Strahlen, nach denen die Aufspaltung von $\mathfrak{b}$ stattzufinden hat. Denkt man sich die Gleichung in die 3 Gleichungen für die 3 Komponenten von $\mathfrak{b}$ nach den Achsenrichtungen $(x\ y\ z)$ aufgelöst, so ist die Lösbarkeitsbedingung das Verschwinden der Determinante aus den Koeffizienten von $\mathfrak{b}_x$, $\mathfrak{b}_y$, $\mathfrak{b}_z$. Diese Bedingung liefert den Zusammenhang zwischen den Strahlrichtungen und den Resonanzfehlern und bestimmt hierdurch die Lage des Ausbreitungspunktes nach dynamischen Forderungen.

b) *Größenordnungen.* Dabei wird die Voraussetzung erfüllt, daß die Abstände $k_0 \varepsilon_i$ der Punkte des reziproken Gitters von der Ausbreitungskugel sehr klein sind gegen die Maschenweite

---

1) Nach dem Gedankengang auf p. 529 wäre das Moment anzusetzen als Summe von Momenten, die den Wellen des elementaren Interferenzfeldes gleichlaufen:

$$\mathfrak{p}_{lmn} = \sum_i \mathfrak{p}_i\, e^{i(\Omega_i \mathfrak{R}_{lmn})}.$$

Wegen (11) ist dieser Ansatz identisch mit dem Ansatz (12), wobei

$$e \cdot \mathfrak{b} = \sum_i \mathfrak{p}_i.$$

Die Darstellung auf p. 529 führt unmittelbarer als die formal einfachere Rechnung dieses Paragraphen auf den Grad der Dispersionsgleichung.

des Gitters, wie schon eine rohe Betrachtung der Größenordnungen in Gl. (14) ergibt. Denn da $\mathfrak{b}_{\perp i}$ von gleicher Größenordnung ist wie $\mathfrak{b}$ selbst, da ferner die ε_i untereinander gleiche Größenordnung haben sollen — sonst fallen praktisch einige der Strahlen fort —, so müssen die

$$\varepsilon_i \text{ von der Ordnung } \frac{1}{\Omega}$$

sein. Welches ist der Wert von Ω? Das läßt sich nicht beantworten, ohne sich an genauere Ansichten über die Natur der schwingenden Ladungen zu binden, die bisher nur unter dem schematischen Bilde der Dipole oder Dispersionselektronen auftraten. Das einzige, was mir sicher festzustehen scheint, ist, daß es keine positiven Atomkerne sein können, denn deren große Masse würde nur erheblich kleinere Amplituden und Momente gestatten, als bei den zweifellos im Kristall vorhandenen Elektronen entstehen müssen. Andererseits ist bekannt (z. B. aus den Braggschen Versuchen an Flußspat), daß die Kugelwellen der einzelnen Gitterpunkte eine Amplitude haben, die annähernd proportional ist dem Atomgewicht der verschiedenen Atomarten, die im Gitter vorkommen. Die Vorstellung scheint mir nicht unnatürlich, daß in den eigentlichen Gitterpunkten die Atomkerne zu suchen sind, die von der Mehrzahl ihrer Elektronen in nächster Nähe (klein gegen Atomabstand und Röntgenwellenlänge) umgeben sind. Einige wenige Elektronen befinden sich in größeren Entfernungen von den Kernen und halten durch quantenmäßig ausgezeichnete Bahnen das Gittergefüge zusammen. Auf ihnen beruhen chemische und elastische Kräfte im Kristall und seine optischen und elektrischen Eigenschaften. Für die Röntgeninterferenzen sind sie wirkungslos, weil sie (bei nicht ganz leichten Atomen) verhältnismäßig wenig zahlreich sind und sich bei ihren stark wechselnden Lagen nicht zu einem Gitter von einiger Regelmäßigkeit zusammenfassen lassen. Die den Kern umgebende Elektronenwolke hingegen wirkt infolge (9) nach außen hin einem Dipol gleich, dessen Ladung und Masse je das Vielfache des Wertes fürs einzelne Elektron hat, da bei N Elektronen (N etwa = Stellenzahl des Atoms im periodischen System) m/e^2 den $1/N$-fachen Wert wie für ein Elektron hat. Eine genauere Betrachtung müßte Ausdehnung und Aufbau der „Wolke" berücksichtigen.

Ich entnehme nun der Dispersionsformel für Anhydrit

(I, § 9), um einen Anhalt zu gewinnen, einen experimentell bestimmten mittleren Wert

$$\frac{v}{4\pi} \cdot \frac{m}{e^2} = 1{,}6 \cdot 10^{-23} \; [\mathrm{sec}^2].$$

Wegen

$$\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$$

wird hiermit, wenn ω_s neben ω unberücksichtigt bleiben kann:

$$\Omega = \frac{v}{2\pi} \frac{m}{e^2} \omega^2 = 2\pi c^2 v \frac{m}{e^2} \lambda^{-2} = A \lambda^{-2}. \tag{16}$$

Der Faktor A, der auf Grund der Bestimmung bei Anhydrit gleich 10^{-10} ist, kann wohl je nach dem Kristall von 10^{-9} bis 10^{-11} schwanken. Die Wellenlänge liegt im Bereich von $0{,}1 \cdot 10^{-8}$ bis $10 \cdot 10^{-8}$; hiernach erhält man als äußerste Werte für lange und kurze Wellen:

(16′) Ω zwischen 10^3 und 10^9; ε zwischen 10^{-3} und 10^{-9}.

Für den Abstand des $i$ten Gitterpunktes von der Ausbreitungskugel ergibt sich in Maschenweiten des reziproken Gitters gemessen der selbst für lange Wellen sehr kleine Wert

$$k_0 \varepsilon_i : \pi/a = \frac{2a}{A} \lambda \text{ zwischen } 10^{-4} \text{ und } 10^{-8}. \tag{16″}$$

Hiermit ist gezeigt, daß die Voraussetzung über die Kleinheit der Resonanzfehler bei „normalen" Kristallen in ausreichendem Maße erfüllt ist, und daß die Absonderung der „wesentlichen Glieder" des Potentials (4″) praktisch durchgeführt werden kann. Es ist nun die Bedingung der Lösbarkeit, die Dispersionsgleichung, aus (14) abzuleiten.

c) *Ableitung der Dispersionsgleichung.* Es sei $\mathfrak{s}_i$ der Einheitsvektor in der Richtung der $i$ten Interferenzwelle und ferner

$$\Omega_i = \Omega \varepsilon_i \tag{17}$$

eine reine Zahl, der „*dynamische Resonanzfehler*", deren Größenordnung, wie eben gefunden, 1 ist.

Ferner werde abkürzend gesetzt

$$Q = \sum^i \frac{1}{\Omega_i} \cdot \tag{18}$$

Die Komponente von $\mathfrak{b}$ längs $\mathfrak{s}_i$ ist $\mathfrak{s}_i (\mathfrak{b}\mathfrak{s}_i)$ und daher ist

(19) $\mathfrak{b}_{\perp i} = \mathfrak{b} - \mathfrak{s}_i(\mathfrak{b}\mathfrak{s}_i) = [\mathfrak{s}_i(\mathfrak{b}\mathfrak{s}_i)]$ (nach I)[1].

Wird der erste Ausdruck in die Vektorgleichung (14) eingesetzt, so entsteht

$$\mathfrak{b} = \sum \frac{\mathfrak{b} - \mathfrak{s}_i(\mathfrak{b}\mathfrak{s}_i)}{\Omega_i},$$

oder

(20) $$\mathfrak{b} = -\frac{1}{1-Q}\sum \frac{\mathfrak{s}_i(\mathfrak{b}\mathfrak{s}_i)}{\Omega_i}.$$

Man kann die rechte Seite dieser Gleichung als ein Verfahren auffassen, um den Vektor $\mathfrak{b}$ herzustellen und dieses Verfahren auf die rechte Seite von (20) selbst wiederholt anwenden. Man erhält so die Doppelsumme

$$\mathfrak{b} = \frac{1}{(1-Q)^2}\sum_{i,k} \frac{\mathfrak{s}_i(\mathfrak{s}_i\mathfrak{s}_k)(\mathfrak{s}_k\mathfrak{b})}{\Omega_i\Omega_k} \quad \text{usw.}$$

Zur Verkürzung der Schreibweise soll noch der Vektor $\mathfrak{s}_i/\sqrt{\Omega_i}$ durch seinen (vektoriell zu schreibenden) Index bezeichnet werden:

(21) $$\frac{\mathfrak{s}_i}{\sqrt{\Omega_i}} = \mathfrak{i}; \quad \sum \mathfrak{i}^2 = Q.$$

Dann gilt für $\mathfrak{b}$;

(22)
$$\left\{\begin{aligned} \mathfrak{b} &= -\frac{1}{1-Q}\sum_i \mathfrak{i}(\mathfrak{b}\mathfrak{i}) \\ &= \frac{1}{(1-Q)^2}\sum_{i,k} \mathfrak{i}(\mathfrak{i}\mathfrak{k})(\mathfrak{k}\mathfrak{b}) \\ &= -\frac{1}{(1-Q)^3}\sum_{i,k,l} \mathfrak{i}(\mathfrak{i}\mathfrak{k})(\mathfrak{k}\mathfrak{l})(\mathfrak{l}\mathfrak{b}) \\ &\quad \cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right.$$

1) Um mich auf bekannte Vektorformeln berufen zu können, seien folgende Formeln angeführt:

I. $[\mathfrak{a}[\mathfrak{b}\mathfrak{c}]] = \mathfrak{b}(\mathfrak{a}\mathfrak{c}) - \mathfrak{c}(\mathfrak{a}\mathfrak{b})$.

II. $[[\mathfrak{a}\mathfrak{b}][\mathfrak{c}\mathfrak{d}]] = \mathfrak{b}(\mathfrak{a}[\mathfrak{c}\mathfrak{d}]) - \mathfrak{a}(\mathfrak{b}[\mathfrak{c}\mathfrak{d}]) = \mathfrak{c}(\mathfrak{d}[\mathfrak{a}\mathfrak{b}]) - \mathfrak{d}(\mathfrak{c}[\mathfrak{a}\mathfrak{b}])$.

Der letzte Teil der Doppelgleichung dient zur Darstellung eines Vektors $\mathfrak{v}$ durch 3 andere $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$:

III. $(\mathfrak{a}[\mathfrak{b}\mathfrak{c}])\mathfrak{v} \equiv \mathfrak{a}(\mathfrak{v}[\mathfrak{b}\mathfrak{c}]) + \mathfrak{b}(\mathfrak{v}[\mathfrak{c}\mathfrak{a}]) + \mathfrak{c}(\mathfrak{v}[\mathfrak{a}\mathfrak{b}])$.

Wird hierin $\mathfrak{a} = [\mathfrak{b}\mathfrak{c}]$ gesetzt, so gilt folgende Darstellung von $\mathfrak{v}$ durch zwei Vektoren $\mathfrak{b}$ und $\mathfrak{c}$:

IV. $[\mathfrak{b}\mathfrak{c}]^2\mathfrak{v} = [\mathfrak{b}\mathfrak{c}](\mathfrak{v}[\mathfrak{b}\mathfrak{c}]) + \mathfrak{b}\mathfrak{c}^2(\mathfrak{v}\mathfrak{b}) + \mathfrak{c}\mathfrak{b}^2(\mathfrak{v}\mathfrak{c}) - \mathfrak{b}(\mathfrak{b}\mathfrak{c})(\mathfrak{c}\mathfrak{v}) - \mathfrak{c}(\mathfrak{c}\mathfrak{b})(\mathfrak{b}\mathfrak{v})$.

Die Lösbarkeitsbedingung muß dadurch gewonnen werden, daß eine Gleichung hergestellt wird, die auf beiden Seiten den gleichen vektoriellen Faktor hat. Man summiere zu diesem Zwecke die nach IV. geltende Identität

$$[\mathfrak{i}\,\mathfrak{k}]^2\,\mathfrak{b} = [\mathfrak{i}\,\mathfrak{k}]\,(\mathfrak{b}\,[\mathfrak{i}\,\mathfrak{k}]) + \mathfrak{i}\,\mathfrak{k}^2\,(\mathfrak{i}\,\mathfrak{b}) + \mathfrak{k}\,\mathfrak{i}^2\,(\mathfrak{b}\,\mathfrak{k}) - \mathfrak{i}\,(\mathfrak{i}\,\mathfrak{k})\,(\mathfrak{k}\,\mathfrak{b}) - \mathfrak{k}\,(\mathfrak{k}\,\mathfrak{i})\,(\mathfrak{i}\,\mathfrak{b})$$

über alle Vektoren $\mathfrak{i}$, $\mathfrak{k}$. Dabei werden von den 4 letzten Summen rechts je 2 einander gleich und sind nach (22) nichts anderes als der Vektor $\mathfrak{b}$ selber mit einem Faktor. Es entsteht die Beziehung

$$(23)\quad \left\{\begin{aligned} &\mathfrak{b}\{\textstyle\sum[\mathfrak{i}\,\mathfrak{k}]^2 + 2\,Q\,[1-Q) + 2(1-Q)^2\} \\ &= \mathfrak{b}\{\textstyle\sum[\mathfrak{i}\,\mathfrak{k}]^2 + 2(1-Q)\} = \sum_{\mathfrak{i},\mathfrak{k}} [\mathfrak{i}\,\mathfrak{k}]\,(\mathfrak{b}\,[\mathfrak{i}\,\mathfrak{k}]). \end{aligned}\right.$$

Die Gleichung (23) kann wieder als eine Bildungsvorschrift für $\mathfrak{b}$ angesehen werden. Wird sie in die erste der Gleichungen (22) eingetragen, die zu dem Zwecke mit dem Faktor $\{\ldots\}$ aus (23) erweitert wird, so entsteht eine dreifache, nach den Vektoren $\mathfrak{i}$, $\mathfrak{k}$, $\mathfrak{l}$ fortschreitende Summe

$$(24)\quad -\mathfrak{b}(1-Q)\{\textstyle\sum[\mathfrak{i}\,\mathfrak{k}]^2 + 2(1-Q)\} = \sum_{\mathfrak{i},\mathfrak{k},\mathfrak{l}} \mathfrak{l}\,(\mathfrak{l}\,[\mathfrak{i}\,\mathfrak{k}])\,(\mathfrak{b}\,[\mathfrak{i}\,\mathfrak{k}]).$$

Auf der rechten Seite treten mit dem gleichen Faktor $(\mathfrak{l}\,[\mathfrak{i}\,\mathfrak{k}])$ bzw. seinen zyklischen Vertauschungen die Summenglieder

$$\mathfrak{l}\,(\mathfrak{b}\,[\mathfrak{i}\,\mathfrak{k}]),\quad \mathfrak{i}\,(\mathfrak{b}\,[\mathfrak{k}\,\mathfrak{l}]),\quad \mathfrak{k}\,(\mathfrak{b}\,[\mathfrak{l}\,\mathfrak{i}])$$

auf, deren Summe nach III. gleich $(\mathfrak{i}\,[\mathfrak{k}\,\mathfrak{l}])\,.\,\mathfrak{b}$ ist, so daß statt der rechten Seite geschrieben werden kann

$$\tfrac{1}{3}\,\mathfrak{b}\cdot\sum_{\mathfrak{i},\mathfrak{k},\mathfrak{l}} (\mathfrak{i}\,[\mathfrak{k}\,\mathfrak{l}])^2.$$

Hiermit ist erreicht, daß in (24) beiderseits der gleiche Vektor $\mathfrak{b}$ steht, und es folgt *die Notwendigkeit, daß die skalare Bedingung erfüllt wird*

$$(25)\quad D = \tfrac{1}{3}\textstyle\sum(\mathfrak{i}\,[\mathfrak{k}\,\mathfrak{l}])^2 + (1-Q)\cdot\tfrac{1}{3}\sum[\mathfrak{i}\,\mathfrak{k}]^2 + (1-Q)^2 = 0.$$

Diese Gleichung, die infolge der Definition (21) eine Beziehung ist zwischen den Richtungen der Interferenzstrahlen und den dynamischen Resonanzfehlern, heißt die *Dispersionsgleichung*. Mit den Einheitsvektoren $\mathfrak{s}_i$ geschrieben, ist sie

$$(25')\quad D = \tfrac{1}{3}\sum_{i,k,l} \frac{(\mathfrak{s}_i\,[\mathfrak{s}_k\,\mathfrak{s}_l])^2}{\Omega_i\,\Omega_k\,\Omega_l} + (1-Q)\cdot\tfrac{1}{3}\sum_{i,k} \frac{[\mathfrak{s}_i\,\mathfrak{s}_k]^2}{\Omega_i\,\Omega_k} + (1-Q)^2 = 0.$$

Wird schließlich, wie es für Zwecke der Ausrechnung bequemer ist, für die Indizes die Bedingung eingeführt $i < k < l$ (was möglich ist, weil bei Gleichheit zweier Indizes die Doppelsumme und die dreifache Summe keinen Beitrag erhalten), so treten statt der 6 Terme, die durch Vertauschung von (i, k, l) entstehen, nur einer, und anstatt der 2 Terme ik, ki ebenfalls nur einer in die Summe, so daß gerade die Zahlenfaktoren durch die Indexbeschränkung fortfallen:

$$(25'') \quad D = \sum_{i<k<l} \frac{(\mathfrak{s}_i[\mathfrak{s}_k \mathfrak{s}_l])^2}{\Omega_i \Omega_k \Omega_l} + (1-Q) \sum_{i<k} \frac{[\mathfrak{s}_i \mathfrak{s}_k]^2}{\Omega_i \Omega_k} + (1-Q)^3 = 0.$$

Die Erfüllung der Dispersionsgleichung ist nicht nur notwendige Bedingung für die Lösbarkeit der Vektorgleichung, wie aus der Ableitung hervorgeht. Sondern es kann bei Fortführung der allgemeinen Theorie gezeigt werden, daß es die hinreichende Bedingung ist, mit der sich ein ganz bestimmter Ausdruck für die Amplitude $\mathfrak{b}$ finden läßt. An dieser Stelle sollen, bevor die Verhältnisse bei zwei Interferenzstrahlen als Beispiel und übersichtlichste Anwendung herangezogen werden, nur die allgemeinsten Eigenschaften der Dispersionsgleichung besprochen werden.

d) *Grad der Dispersionsgleichung; Dispersionsfläche.* Zunächst: welchen Grades ist die Dispersionsgleichung? Die dreifache Summe läßt sich, da die Summenglieder mit zwei gleichen Indizes keinen Beitrag liefern, auf den gemeinsamen Nenner $\Pi \Omega_i$ vom Grade n bringen. Gleiches gilt für die Doppelsumme; aber da sie mit Q als Faktor auftritt, ist es nötig, als gemeinsamen Nenner der ganzen Gleichung $\Pi \Omega_i^2$ zu wählen. Auch das Glied Q^3 verlangt diesen Nenner. Daher ist der

$$\textit{Grad der Gleichung} = 2n.$$

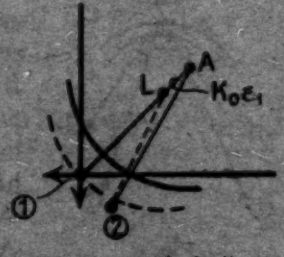
Wie wird durch die Dispersionsgleichung der Ausbreitungspunkt bestimmt?

Es wird vorausgesetzt, daß die Richtung des Primärstrahles, $\mathfrak{s}_1$, fest gegeben sei. Das gibt für den Ausbreitungspunkt einen geometrischen Ort; außerdem darf der Ausbreitungspunkt, wenn den Voraussetzungen über die Anzahl starker Interferenzstrahlen entsprochen werden soll, nicht weit vom Laueschen Ausbreitungspunkte entfernt liegen. Seine Lage ist durch Kenntnis von ε_1 festgelegt. Da die anderen ε_i geometrisch von der Mittelpunktslage und damit von ε_1 abhängen,

kann die Dispersionsgleichung als Bestimmungsgleichung für ε_1 bzw. Ω_1 aufgefaßt werden.

Die Richtungen $\mathfrak{s}_i$ der Interferenzstrahlen außer $\mathfrak{s}_1$ hängen streng genommen ebenfalls von ε_1 ab, da sie mit der Lage des Ausbreitungspunktes wechseln. Aber es bringt nur Fehler von höherer Ordnung mit sich, wenn statt der wahren Richtungen $\mathfrak{s}_i$ zur Bildung der vektoriellen Produkte in der Dispersionsgleichung die angenäherten Richtungen benutzt werden, die durch die Laueschе Ausbreitungskugel gegeben sind. Dann sind die Koeffizienten der Ω_i in (25′) bekannt und es bleibt nur festzustellen, wie die Ω_i durch die Ausbreitungskugel von Ω_1 abhängen.

Dieser Zusammenhang muß ausgedrückt werden, ohne das geometrische Problem zu lösen, in welchen Abständen die einzelnen Gitterpunkte von der Ausbreitungskugel liegen — ein Problem, das zu einer höchst unübersichtlichen Antwort führen würde. Vielmehr bietet sich folgender Weg, der konsequent von der Laueschen Theorie aus weiterführt. Man nenne $k_0 \zeta_i$ den Abstand, den der $i$te Gitterpunkt von der Laueschen Ausbreitungskugel hat, deren Lage ja allein durch die Richtung $\mathfrak{s}_1$ bekannt ist. Der Primärpunkt 1 hat den Abstand 0; für die anderen Punkte trifft dies nur in Ausnahmefällen zu. Der Abstand $k_0 \zeta_i$ werde, wie früher $k_0 \varepsilon_i$, nach außen positiv gerechnet; er mißt die Ungenauigkeit, mit der bei der vorgeschriebenen Richtung $\mathfrak{s}_1$ die alte Laueschе Bedingung für das Auftreten der anderen Interferenzstrahlen erfüllt ist und heiße darum der (geometrische) *Anregungsfehler* der $i$ten Interferenzwelle.



L Lauescher } Ausbreitungs-
A dynamischer } punkt.

Fig. 5.

Wird die Laueschе Ausbreitungskugel durch Verschiebung längs $\mathfrak{s}_1$ in die dynamisch richtige Ausbreitungskugel übergeführt, so erhält Punkt 1 den Abstand $k_0 \varepsilon_1$ und der Punkt i, wie aus Fig. 5 hervorgeht, den Abstand

$$k_0 \varepsilon_i = k_0 (\zeta_i + \varepsilon_1 \cos (i, 1)) . \tag{26}$$

Die ε_i können also linear durch ε_1 ausgedrückt werden — für den Fall, daß einer der Interferenzstrahlen senkrecht auf dem

Primärstrahl steht, fällt die Abhängigkeit in dieser Näherung mit Recht fort — und *daher ist die Dispersionsgleichung eine Gleichung vom $2n$ ten Grade für ε_1.*

Es läßt sich leicht zeigen, daß diese Gleichung in gewissen wichtigen Fällen nur reelle Wurzeln hat. Aber da die Voraussetzung, das starre Festhalten an der Richtung des Primärstrahles, später (§ 6) aufgegeben werden wird, soll der Beweis, der ganz ähnlich dem dort zu erbringenden Beweise verläuft, hier fortfallen. Zugleich muß darauf verwiesen werden, daß in § 5 die Bedeutung komplexer Resonanzfehler ε erörtert wird. Beziehen wir die Möglichkeit komplexer Wurzeln in die allgemeine Formulierung des Satzes mit ein, so ergibt sich: *Für jede Richtung $\mathfrak{s}_1$, die zu n Interferenzstrahlen Anlaß gibt, existieren $2n$ dynamisch mögliche Ausbreitungspunkte.* Wird die Richtung $\mathfrak{s}_1$ innerhalb solcher Grenzen abgeändert, daß die n Anregungsfehler ζ_i klein bleiben, so bildet die Gesamtheit der Ausbreitungspunkte die $2n$-schalige *Dispersionsfläche.* Sie ist der „dynamische Ort" für den Ausbreitungspunkt und, wie in § 1 auseinandergesetzt, die Erweiterung der Normalenfläche der Kristalloptik.

Die Dispersionsfläche bringt die dynamischen Möglichkeiten zum Ausdruck, ohne an das Festhalten der Richtung $\mathfrak{s}_1$ gebunden zu sein, das zu ihrer Ableitung gebraucht wurde. Die schematische Fig. 6 möge beispielsweise drei Strahlen $\mathfrak{s}_1\,\mathfrak{s}_2\,\mathfrak{s}_3$ zeigen, die durch Konstruktion der Laueschen Ausbreitungskugel gefunden sind. L sei der Punkt, der von den 3 Gitterpunkten (1), (2), (3) in der Entfernung k_0 liegt. Über und unter ihm sind die zugehörigen 6 Schalen der Fläche gezeichnet. Wird die Richtung des Strahles 1 zur Ausbreitungsbedingung gemacht, so ergeben sich die 6 Durchstoßpunkte $\times\times\ldots$ als Ausbreitungspunkte. Es kann aber ebensogut eine andere Bedingung für die Ausbreitung gestellt werden, z. B. gleiche Amplituden der Strahlen 1 und 2, d. h. $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$. Der Ausbreitungspunkt muß dann in der Mittelebene zwischen den Punkten (1) und (2) liegen, und es bleiben für seine Lage die 6 Schnittkurven dieser Ebene mit der Dispersionsfläche

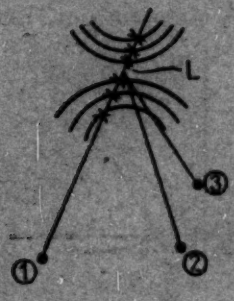


Fig. 6.

offen. Soll etwa auch Strahl 3 dieselbe Amplitude haben, so ist der Ausbreitungspunkt weiter auf die Mittelebene (1) — (3) beschränkt. Die Schnittgerade der beiden Mittelebenen (1) — (2) und (1) — (3) geht aber durch L hindurch, so daß die bezüglich der Ebene (1)-(2)-(3) senkrecht über und unter L gelegenen 6 Ausbreitungspunkte gleiche Amplitude der 3 Strahlen erzeugen.

Dieses Beispiel für die Anwendungsmöglichkeit der Dispersionsfläche kann um so mehr genügen, als die weiteren Paragraphen sie zur Lösung des Randproblems beim Einfall einer Röntgenwelle auf die Kristalloberfläche benutzen werden. Wie im Ausbreitungspunkt und der Ausbreitungskugel das rein kinematische Ergebnis der Summation von Dipolwellen niedergelegt ist, so verkörpert die Dispersionsfläche die Verbindung dieser Kinematik mit der Dynamik der Dipole. Darum ist sie die Grundlage für weitere Aufgaben.

§ 4. Die Dispersionsfläche bei zwei Strahlen.

Nächst dem trivialen Falle, daß aus dem Ansatz der ebenen Dipolwelle nur *ein* Strahl, der gleichlaufende Primärstrahl, entsteht, ist die einfachste Möglichkeit, daß außer diesem nur *ein* Sekundärstrahl vorhanden ist. Es liegen nur die Punkte (1) und (2) in der Nachbarschaft der Laueschen Ausbreitungskugel.

Durch die beiden Strahlen ist eine Polarisationsebene für die Amplitude $\mathfrak{b}$ der Dipole gegeben und es sind die Fälle (I): $\mathfrak{b}$ senkrecht auf Ebene $(\mathfrak{s}_1, \mathfrak{s}_2)$, (II): $\mathfrak{b}$ in Ebene $(\mathfrak{s}_1, \mathfrak{s}_2)$ zu unterscheiden.

I. Sei $\mathfrak{b}$ senkrecht auf $(\mathfrak{s}_1, \mathfrak{s}_2)$. Das Feld in der Richtung 1 ist proportional $\mathfrak{b}/\varepsilon_1$, das in Richtung 2 proportional $\mathfrak{b}/\varepsilon_2$, so daß die Schwingungsgleichung lautet

$$\Omega\mathfrak{b} = \mathfrak{b}\left(\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2}\right).$$

Die Dispersionsbedingung ist deshalb

$$\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} = \Omega. \tag{27}$$

II. Wenn $\mathfrak{b}$ in der Ebene der Strahlen 1, 2 liegt, so ist die Schwingungsgleichung

$$\Omega\mathfrak{b} = \frac{\mathfrak{b}_{\perp 1}}{\varepsilon_1} + \frac{\mathfrak{b}_{\perp 2}}{\varepsilon_2}.$$

Man spalte $\mathfrak{d}$ in zwei Vektoren $\mathfrak{a}_1$ und $\mathfrak{a}_2$, von denen $\mathfrak{a}_1$ auf $\mathfrak{s}_1$, $\mathfrak{a}_2$ auf $\mathfrak{s}_2$ senkrecht steht, und stelle die Schwingungsgleichung für die zwei Richtungen $\mathfrak{a}_1$ und $\mathfrak{a}_2$ auf; man erhält für die Amplituden a_1 und a_2, wenn χ der Winkel zwischen den Strahlen ist:

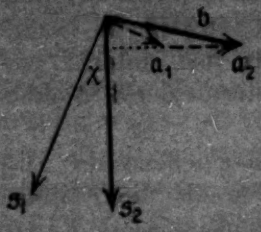


Fig. 7.

$$(28)\qquad \begin{cases} \Omega a_1 = \dfrac{a_1}{\varepsilon_1} + \dfrac{a_2 \cos\chi}{\varepsilon_1}, \\ \Omega a_2 = \dfrac{a_2}{\varepsilon_2} + \dfrac{a_1 \cos\chi}{\varepsilon_2}, \end{cases}$$

und als Dispersionsgleichung

$$(28')\qquad \begin{vmatrix} \left(\Omega - \dfrac{1}{\varepsilon_1}\right) & -\dfrac{\cos\chi}{\varepsilon_1} \\ -\dfrac{\cos\chi}{\varepsilon_2} & \left(\Omega - \dfrac{1}{\varepsilon_2}\right) \end{vmatrix} = \Omega^2 - \Omega\left(\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2}\right) + \frac{\sin^2\chi}{\varepsilon_1 \varepsilon_2} = 0.$$

Der Fall zweier Interferenzstrahlen ist deshalb so besonders einfach, weil die beiden Schwingungsrichtungen für sich je eine Dispersionsgleichung vom 2ten Grade liefern. An der im vorigen Paragraphen aufgestellten allgemeinen Dispersionsgleichung (25″) läßt sich diese Aufspaltung gut sehen. Für den Fall, daß nur 2 Strahlen vorhanden sind, ist die dreifache Summe, deren vektorielles Produkt das Quadrat des Tetraederinhaltes aus je drei Vektoren ist, Null, wie übrigens aus der Indexbeschränkung schon hervorgeht. Da $[\mathfrak{s}_1 \mathfrak{s}_2]^2 = \sin^2\chi$ ist, entsteht aus (25″)

$$(29)\qquad (1 - Q)\left\{(1 - Q) + \frac{\sin^2\chi}{\Omega_1 \Omega_2}\right\} = 0.$$

Das Verschwinden des ersten Faktors liefert die Gl. (27), das des zweiten Faktors Gleichung (28). Durch die neuerliche Ableitung der Dispersionsgleichungen ist ihr Entstehen vielleicht unmittelbarer hervorgetreten als in der Allgemeinheit des vorigen Paragraphen, und ihr Zusammenhang mit der Schwingungsrichtung ist für diesen Fall klargestellt, ohne die allgemeine Darstellung des Vektors $\mathfrak{d}$ voranschicken zu müssen.

Wie sehen in diesem Falle die 4 Schalen der Dispersionsfläche aus? Es läßt sich etwas einfacher bei dieser Feststellung verfahren als im vorigen Paragraphen, wo für jede Richtung $\mathfrak{s}_1$ die Durchstoßpunkte mit der Fläche ermittelt werden sollten. Um die Lage der Fläche zu bestimmen,

gehen wir aus von einem *Bezugspunkt* L, der sich hier ganz natürlich als der Punkt bietet, der von beiden Gitterpunkten (1), (2) die Entfernung k_0 hat und in der Strahlenebene liegt (Lauescher Ausbreitungspunkt für beide Strahlen). Der Ausbreitungspunkt A liegt in der Nähe des Bezugspunktes L, und der Vektor von L nach A heiße $\mathfrak{v}$. Die Resonanzfehler, die bei dieser Lage entstehen, sind, wie aus Fig. 8 zu entnehmen, $-(\mathfrak{v}\mathfrak{s}_1)$ bzw. $-(\mathfrak{v}\mathfrak{s}_2)$. Hiermit geht die Dispersionsgleichung für den Fall I (Schwingungen senkrecht zur Strahlenebene) über in

$$\frac{1}{(\mathfrak{v}\mathfrak{s}_1)} + \frac{1}{(\mathfrak{v}\mathfrak{s}_2)} = -\Omega, \tag{30}$$

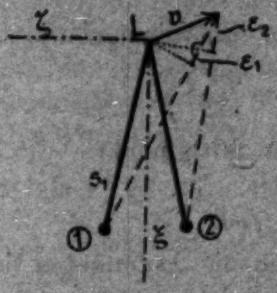


Fig. 8.

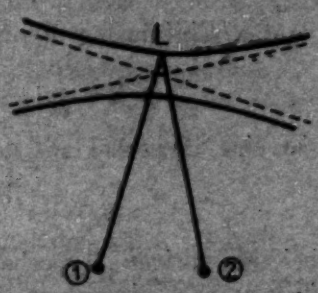


Fig. 9.

oder bei Zugrundelegung des Koordinatensystems ξ, ζ, dessen Achsen mit den Richtungen der Strahlen 1 und 2 die Kosinus

$$(\alpha, \gamma) \quad \text{bzw.} \quad (\alpha, -\gamma)$$

bilden und in dem $\mathfrak{v}$ die Komponenten ξ, ζ hat:

$$\frac{1}{\alpha\xi + \gamma\zeta} + \frac{1}{\alpha\xi - \gamma\zeta} = -\Omega.$$

Dies ist nichts anderes als die Gleichung einer *Hyperbel*

$$\left(\alpha\xi + \frac{1}{\Omega}\right)^2 - \gamma^2\zeta^2 = \frac{1}{\Omega^2}, \tag{30'}$$

deren Scheitel in den Punkten

$$\zeta = 0, \quad \xi = \left(0, -\frac{2}{\alpha\Omega}\right)$$

liegen. Der Mittelpunkt hat die Koordinaten

$$\left(\zeta = 0, \ \xi = -\frac{1}{\alpha\Omega}\right),$$

während die Asymptotenlage sich aus $\xi/\zeta = \pm\gamma/\alpha$ ergibt. Die Asymptoten stehen senkrecht auf den Strahlen 1 und 2.

Wird der Fall des normalen Kristalls den Zeichnungen zugrunde gelegt, für den Ω negativ ist, so ist die Lage der Dispersionsfläche die in Fig. 9 — maßstäblich allerdings absichtlich falsch — dargestellte. Der Bezugspunkt L ($\xi = 0$, $\zeta = 0$) gehört, wie aus (30') hervorgeht, als Scheitelpunkt zum einen Hyperbelzweig; der andere Zweig liegt näher zu den Punkten (1), (2) hin.

Vergleichen wir hiermit sofort den Fall II, bei dem die Schwingungen in der Ebene der Strahlen stattfinden. Die Dispersionsgleichung ist

$$\frac{\sin^2\chi}{(\mathfrak{v}\,\mathfrak{s}_1)(\mathfrak{v}\,\mathfrak{s}_2)} + \Omega\left\{\frac{1}{(\mathfrak{v}\,\mathfrak{s}_1)} + \frac{1}{(\mathfrak{v}\,\mathfrak{s}_2)}\right\} + \Omega^2 = 0, \tag{31}$$

oder unter Einführung der gleichen Koordinaten wie oben

$$\left(\alpha\,\xi + \frac{1}{\Omega}\right)^2 - \gamma^2\,\zeta^2 = \frac{\cos^2\chi}{\Omega^2}. \tag{31'}$$

Dies ist eine Hyperbel mit demselben Mittelpunkt

$$\left(\zeta = 0, \quad \xi = -\frac{1}{\Omega\,\alpha}\right),$$

wie bei der vorigen Hyperbel. Auch die Asymptoten liegen wie früher; aber die Scheitelpunkte sind

$$\zeta = 0, \quad \xi = -\frac{2}{\Omega\,\alpha}\gamma^2 \quad \text{bzw.} \quad -\frac{2}{\Omega\,\alpha}\alpha^2;$$

ihre Entfernung ist nur

$$\frac{2}{\Omega\,\alpha}\cos\chi$$

gegen die frühere Entfernung $2/\Omega\alpha$. Die Hyperbel liegt also tiefer in den Winkel der Asymptoten eingebettet als die vorige Hyperbel.

Es genügt bei zwei Strahlen den Schnitt der Dispersionsfläche mit der Ebene der Strahlen zu betrachten, wie es eben geschehen ist. Da der Bezugspunkt L stets in der Strahlenebene gewählt werden kann, ist die Dispersionsfläche von der dritten Koordinate unabhängig. Eigentlich geht sie aus der durch die zweite Hyperbel ergänzten Fig. 9 durch Drehung um die Verbindungslinie (1)—(2) als Achse hervor; aber da die Entfernung des Bezugspunktes von dieser Achse sehr groß ist, kann die Fläche in jedem Punkte als *Hyperbelzylinder* betrachtet werden, der auf Fig. 9 errichtet zu denken ist.

Zur Verdeutlichung der Größenverhältnisse ist es nötig, einen festen Maßstab anzulegen. Dieser findet sich im *„normalen Resonanzfehler"* $-1/\Omega$, das ist die Abweichung des Brechungsindex vom Wert 1, die nach der Drudeschen Dispersionsformel ein einzelner Röntgenstrahl erleiden sollte. Für den isolierten Röntgenstrahl wäre die Dispersionsfläche eine Kugel vom Halbmesser

$$k_0\left(1-\frac{1}{\Omega}\right).$$

Die Asymptotenebenen der Hyperbelzylinder sind nun nichts anderes als Ausschnitte aus den normalen Dispersionskugeln der Strahlen 1 und 2, die für die kleine Umgebung des Bezugspunktes, für die allein die dynamische Betrachtung beider Strahlen erlaubt ist, durch ihre Tangentialebenen ersetzt werden können. Die Asymptotenebenen stehen in der Tat senkrecht auf den Strahlrichtungen und haben von den Strahlpunkten den Abstand

$$k_0\left(1-\frac{1}{\Omega}\right).$$

Die auf 1 senkrechte Asymptotenebene wäre daher die Dispersionsfläche für Strahl 1, wenn nicht Strahl 2 störend aufträte, und das gleiche Verhältnis hat die andere Asymptotenebene zu Strahl 2. Bei größerer Entfernung des Ausbreitungspunktes vom Bezugspunkte tritt entweder der eine oder der andere Strahl mit überwiegender Amplitude auf, und der schwächere Strahl vermag die Ausbreitung des stärkeren kaum zu beeinflussen.

Hiernach läßt sich die Dispersionsfläche für 2 Strahlen so schildern (Fig. 10): die beiden normalen Dispersionskugeln der Strahlen 1 und 2 können sich infolge der Wechselwirkung nicht unverändert durchsetzen. Sondern es findet an dem Durchsetzungskreis eine regelrechte Verzweigung der beiden Kugeln statt, indem der Zusammenhang der zur gleichen Kugel gehörenden Flächenteile beiderseits des Durchsetzungskreises aufgehoben und dafür je die beiden äußeren und die beiden inneren Kalotten der Dispersionskugeln durch eine Fläche verbunden werden. Dies gilt für jede Polarisationsrichtung; im ganzen entstehen in der Nähe des Durchsetzungs-

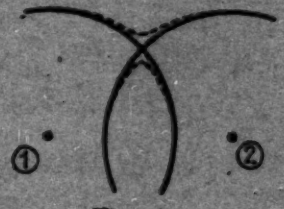


Fig. 10.

kreisen (4) getrennte Schalen, die sich in erster Näherung als 2 Hyperbelzylinder darstellen lassen.

In dieser allgemeinen Fassung ist die Ausdehnung auf den Fall mehrerer Interferenzstrahlen nahegelegt.

Die Dipolamplitude ist im Falle II festgelegt durch das aus (28) zu gewinnende Verhältnis

$$\frac{a_2}{a_1} = \Omega \frac{s_1 - 1/\Omega}{\cos\chi} = \frac{1}{\Omega} \frac{\cos\chi}{s_2 - 1/\Omega} . \tag{32}$$

Für Ausbreitungspunkte, die bereits in großer Nähe der Asymptotenebenen liegen, ist entweder a_1 oder a_2 gleich Null, d. h. die Amplitude steht senkrecht auf dem starken Interferenzstrahl. Für die anderen Lagen des Ausbreitungspunktes hat sie eine Richtung zwischen jenen beiden Grenzrichtungen; der ihr zur Verfügung stehende Winkel hat gleiche Lage wie der Asymptotenwinkel χ.

Aus dem Beispiel zweier Interferenzstrahlen ist zu sehen, wie Strahlen, wenn ihre Ausbreitungsbedingungen (Resonanzfehler) ungünstig werden, an dynamischem Einfluß verlieren. Deshalb läßt es sich durchführen, aus den unendlich vielen Interferenzwellen des strengen Feldes (4″) die n stärksten abzusondern und allein der dynamischen Betrachtung zu unterwerfen, ohne ängstlich auf die richtige Abgrenzung der noch zu berücksichtigenden Strahlen bedacht zu sein.

(Fortsetzung folgt im nächsten Heft.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt.

	Seite
1. P. P. Ewald. Zur Begründung der Kristalloptik (Fortsetzung)	557
2. J. Stark. Das Nordlichtspektrum ein Spektrum positiver Strahlen	598
3. Hilding Faxén. Die bei Interferenz von Röntgenstrahlen durch die Wärmebewegung entstehende zerstreute Strahlung	615
Namenregister zum Jahrgang 1917	621

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleicherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

1917. № 24.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 54.

1. *Zur Begründung der Kristalloptik;* *von P. P. Ewald.*

(Fortsetzung.)

Teil III: Die Kristalloptik der Röntgenstrahlen.

§ 5. Das Interferenzbild des halben Kristalls.

Daß die Theorie der Röntgeninterferenzen nicht beim unbegrenzten Kristall stehen bleiben kann, ist schon in § 1 auseinandergesetzt worden. Was nützt die in den vorigen Paragraphen gewonnene Kenntnis der Ausbreitungsweise, bei der der Kristall ein dynamisch abgeschlossenes Gebilde ist, wenn nicht feststeht, ob diese Schwingungsart in Wirklichkeit je erreicht wird. Keine einzige der Aussagen des vorigen Paragraphen über Intensität oder Schwingungsrichtung läßt sich mit dem Experiment vergleichen, bei dem bestenfalls in einer unbekannten Tiefe unter der Oberfläche der gefundene dynamische Gleichgewichtszustand eintritt, während in den äußersten Randschichten des Kristalls nur die einfallende Welle $\mathfrak{E}_0$ die Dipolschwingungen erzeugt.

Es bleibt also nichts anderes übrig, als das Problem in Angriff zu nehmen, das sich so aufstellen läßt:

Der untere Halbraum, $z \gtrless 0$, sei erfüllt von dem bekannten Dipolgitter $\mathfrak{R}_{lmn}$ $(n \gtrless 0)$. Auf die ebene Oberfläche fällt eine linear polarisierte ebene Welle $\mathfrak{E}_0$ auf. Der Schwingungszustand des Gitters und das erzeugte Feld sollen gefunden werden.

Dies ist wörtlich dieselbe Aufgabe, die ich mir in der Theorie der Reflexion und Brechung für optische Frequenzen gestellt hatte.[1]) Hier wie dort ist die Grundlage der Lösung dieser Randaufgabe die Kenntnis des Feldes, das durch den Ansatz einer ebenen Dipolwelle im halben Kristall entsteht. Die Summation der Kugelwellen ist l. c. in Strenge durch-

1) Vgl. II, § 1.

geführt, so daß auf die dort aufgestellten Formeln auch für Röntgenfrequenzen zurückgegriffen werden kann. Übrigens wird den Formeln in diesem Paragraphen eine etwas physikalischere Deutung gegeben werden können als dort. Zunächst aber müssen sie von dort übernommen und in eine für die Einbeziehung in die Kugelkonstruktion geeignete vektorielle Form gebracht werden.

Sei, wie in § 2, die Dipolamplitude

$$\mathfrak{p}_{lmn} = \mathfrak{p}\, e^{i(\mathfrak{k}\mathfrak{R}_{lmn})} \qquad \begin{cases} -\infty \ldots l, m \ldots +\infty \\ 0 \ldots n \ldots +\infty \end{cases}$$

und daher das Hertzsche Potential

$$\mathfrak{p}\,\Pi = \mathfrak{p} \sum \frac{e^{i k_0 r_{lmn} + i(\mathfrak{k}\mathfrak{R}_{lmn})}}{r_{lmn}},$$

wobei diesmal die Summenbildung nur über den unteren Halbraum, $n \geqq 0$, zu erfolgen hat.

Diese Summe läßt sich in eine Summe von ebenen Wellen verwandeln, wobei der Ausdruck aber verschieden ist, je nachdem er für einen Aufpunkt im Kristall*innern* oder im *Außenraum* gilt. Als Inneres zählt der Raum $z > -2c$, als Außenraum der Raum $z < 0$. In einem Randgebiete $0 > z > -2c$ gelten beide Formen des Potentials.

Bedeutet wie in § 2 $v = 8abc$ das Volumen, das einen Dipol enthält, und sind (α, β, γ) die Komponenten von $\mathfrak{k}$, so gilt für den

Innenraum:

Das Potential Π_i setzt sich aus zwei Teilen zusammen,

$$\Pi_i = \Pi_q + \Pi_c \,. \tag{33}$$

Hiervon ist Π_q nichts anderes als das alte bekannte Potential des ganzen Kristalls, also die dreifache Summe, die in § 2 (4″) geschrieben wurde

$$\Pi_q = -\frac{4\pi}{v} \sum_{l,m,n} \frac{e^{i(\mathfrak{k}_{lmn}\mathfrak{r})}}{k_0^2 - k_{lmn}^2}, \tag{4″}$$

wobei der Ausbreitungsvektor

$$\mathfrak{k}_{lmn} = \big((l\pi/a + \alpha), (m\pi/b + \beta), (n\pi/c + \gamma)\big)$$

war und die Summenzeiger von $-\infty$ bis $+\infty$ laufen. Sie wird durch das Abbrechen des Gitters am Rande nicht betroffen und heiße darum *Binnenpotential.*

Aus II, § 2, Gl. (16) entnehme ich weiter als Wert von Π_e[1]):

$$(33)\quad \Pi_c = i\frac{4\pi c}{v}\sum_l\sum_m e^{i(l\pi/a+\alpha)x+i(m\pi/b+\beta)y+i\nu_{lm}z}\cdot\frac{1}{1-e^{-2ic(\nu_{lm}-\gamma)}}\cdot\frac{1}{\nu_{lm}}.$$

Hierin hat ν_{lm} die Bedeutung

$$(33')\quad \nu_{lm} = +\sqrt{k_0{}^2-(l\pi/a+\alpha)^2-(m\pi/b+\beta)^2},$$

wo durch das Zeichen + ausgedrückt sein soll, daß der positive (bzw. + imaginäre) Wert der Wurzel zu nehmen ist.

Die einzelnen Glieder dieser Doppelsumme sind ebene Wellen, die bei reellem ν_{lm} einen spitzen Winkel mit der z-Achse einschließen, also vom Rande ins Kristallinnere laufen. Da die Summe der Koeffizientenquadrate von x, y, z im Exponenten der periodischen Funktion $k_0{}^2$ ist, haben diese Wellen die Phasengeschwindigkeit c. Hieraus schon kann man sehen, daß sie mit der Dipolbewegung im Innern kaum etwas zu tun haben, sondern sich vom Rande aus wie durch den leeren Raum fortpflanzen. Sie heißen *innere Randwellen*.

Außenraum.

Das Potential für einen Punkt $(x\,y\,z)$ im Außenraum ist ganz ähnlich dem zuletzt besprochenen inneren Randpotential. Es heiße Außenpotential oder *äußere Randwellen*:

$$(34)\quad \Pi_a = i\frac{4\pi c}{v}\sum_l\sum_m e^{i(l\pi/a+\alpha)x+i(m\pi/b+\beta)y-i\nu_{lm}z}\cdot\frac{1}{1-e^{2ic(\nu_{lm}+\gamma)}}\cdot\frac{1}{\nu_{lm}}$$

[nach II, § 2, Gl. (14)].

ν_{lm} hat dieselbe Bedeutung des positiven Wurzelwertes wie oben. Diesmal entstehen bei reellem ν_{lm} Wellen entgegen der z-Richtung, also wieder vom Rande weg. Ihre Geschwindigkeit ist c. —

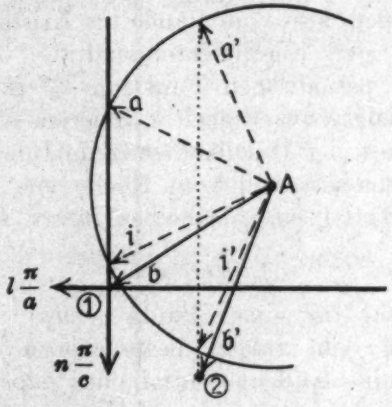
Die Wellen des Binnenpotentials sind durch die Punkte des reziproken Gitters und den Ausbreitungspunkt in übersichtlicher Weise dargestellt worden. Auch die Randwellen lassen sich in dieses Schema einordnen. Hierbei ist zu bedenken, daß durch die Oberfläche des Kristalls eine Richtung bevorzugt ist. Das kommt durch das Auftreten des *Einheitsvektors* $\mathfrak{z}$ zum Ausdruck, der die Richtung der positiven z-Achse (innere Normale der Kristallberandung) haben soll.

1) Das Vorzeichen der Summenzeiger ist hier und in Π_a gegenüber den Formeln in II abgeändert worden.

Wie stellt sich der Ausbreitungsvektor der inneren Randwellen dar? Indem für ihn die Bezeichnung $\bar{\mathfrak{k}}_{lm}$ eingeführt wird, werden seine Komponenten Gl. (33) entnommen:

$$\bar{\mathfrak{k}}_{lm} = \left((l\pi/a + \alpha),\ (m\pi/b + \beta),\ +\nu_{lm}\right). \tag{35}$$

Die ersten Komponenten sind dieselben wie die eines Binnenvektors $\mathfrak{k}_{lmn}$ mit gleichem l und m. Die dritte Komponente ist durch die Länge des Vektors, $-k_0-$, und die Bedingung bestimmt, daß er einen spitzen Winkel mit der z-Achse bildet, vorausgesetzt, daß ν_{lm} reell ist. $\bar{\mathfrak{k}}_{lm}$ ist der Vektor, der vom



A Ausbreitungspunkt; b, b' Binnenvektoren; i, i' innere, a, a' äußere } Randvektoren

Fig. 11.

Mittelpunkt der Ausbreitungskugel aus nach jenem Punkte der unteren Halbkugel weist, wo die Kugel von der durch den Punkt $(l\pi/a,\ m\pi/b,\ 0)$ gelegten Parallele zur z-Achse durchsetzt wird. Nur wenn die Ausbreitungskugel genau durch einen Gitterpunkt $(l,\ m,\ n)$ geht, fallen die Ausbreitungsvektoren von (l, m, n)ter Binnenwelle und (l, m)ter Randwelle zusammen.

Stellen wir dem inneren Randvektor sofort den der äußeren Randwelle gegenüber unter der gleichen Voraussetzung, daß ν_{lm} reell sei. Er unterscheidet sich von dem vorigen nur durch das Vorzeichen seiner z-Komponente; er ist also der Vektor vom Ausbreitungspunkt nach dem *oberen* Durchstoßpunkt derselben Parallelen zur z-Achse mit der Ausbreitungskugel (vgl. Fig. 11).

In bezug auf die Ausbreitungsvektoren verhalten sich innere und äußere Randwelle mit gleichem (l, m) wie Welle und am Rande gespiegelte Welle. Der Zusammenhang der Amplituden ist nicht so unmittelbar, läßt sich aber an der Ausbreitungskugel ebenfalls gut deuten. Bei reellem ν_{lm} läßt sich für den inneren Randstrahl der in (34) vorkommende Ausdruck

$$e^{-2ic(\nu_{lm}-\gamma)} = e^{2ic(\mathfrak{z}\{\mathfrak{k}_{000}-\bar{\mathfrak{k}}_{lm}\})}$$

schreiben. Nun ist aber

$$e^{2ic(\mathfrak{z}\mathfrak{k}_{000})} = e^{2ic(\mathfrak{z}\mathfrak{k}_{lmn})},$$

da zwei beliebige Binnenvektoren sich in ihren z-Komponenten ja nur um ganze Vielfache von π/c unterscheiden. An Stelle von $\{\mathfrak{k}_{000} - \bar{\mathfrak{k}}_{lm}\}$ darf also in der Exponentialfunktion $\{\mathfrak{k}_{lmn} - \bar{\mathfrak{k}}_{lm}\}$ gesetzt werden, und zwar insbesondere jener Vektor $\mathfrak{k}_{lmn}$ gewählt werden, dessen Endpunkt, der Gitterpunkt $(l\,m\,n)$ mit gleichem l, m wie $\bar{\mathfrak{k}}_{lm}$, der unteren Kugelhälfte am nächsten liegt. Seine Entfernung von der Kugeloberfläche (in radialer Richtung) ist definitionsgemäß $k_0 \varepsilon_{lmn}$; ist sie sehr klein, so handelt es sich um einen starken Binnenstrahl. Wird die Randwelle als zugehörig zur Binnenwelle betrachtet, so gilt der einfache Satz: *ein starker Binnenstrahl ist von einem ebenso starken Randstrahl begleitet.*

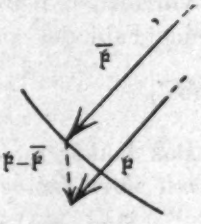


Fig. 12.

In der Tat: wird unter $\cos \vartheta_{lm}$ der Winkel zwischen Randstrahl und positiver z-Achse verstanden, so ist (Fig. 12)

$$(\mathfrak{z}\{\mathfrak{k}_{lmn} - \bar{\mathfrak{k}}_{lm}\}) = \frac{k_0 \varepsilon_{lmn}}{\cos \vartheta_{lm}} \tag{36}$$

und hiermit wird der Faktor des Potentialgliedes:

$$\frac{1}{1-e^{-2ic(\nu_{lm}-\gamma)}} \cdot \frac{1}{\nu_{lm}} = -\frac{1}{2ic} \frac{\cos \vartheta_{lm}}{k_0 \varepsilon_{lmn}} \cdot \frac{1}{(\bar{\mathfrak{k}}_{lm}\mathfrak{z})}.$$

Wird aus dem Potential das Feld gebildet, so nimmt hieran wie in § 2, nur die zum Strahl senkrechte Komponente der Amplitude teil und es tritt der Faktor k_0^2 (dort eigentlich k^2_{lmn}) hinzu. Das ergibt, da $(\bar{\mathfrak{k}}_{lm}\mathfrak{z}) = k_0 \cos \vartheta_{lm}$ ist, im ganzen die innere Randwelle:

$$(37) \qquad -\frac{2\pi}{v}\,\mathfrak{p}_{\perp lm}\cdot\frac{1}{\varepsilon_{lmn}}\cdot e^{i(\bar{\mathfrak{k}}_{lm}\mathfrak{r})}.$$

Vergleich mit (8) zeigt: *die innere Randwelle hat gleiche, aber entgegengesetzte Amplitude mit ihrer Binnenwelle.*

Bei der äußeren Randwelle (l, m) ist $\bar{\mathfrak{k}}_{lm}$ der Vektor nach dem Durchstoßpunkte der Geraden (l, m) mit der oberen Hälfte der Ausbreitungskugel, also ν_{lm} in Formel (34) gleich $-(\bar{\mathfrak{k}}_{lm}\,\mathfrak{z})$. Daher ist der in (35) vorkommende Ausdruck

$$e^{2ic(\nu_{lm}+\gamma)} = e^{2ic(\mathfrak{z}\{\mathfrak{k}-\bar{\mathfrak{k}}_{lm}\})} = e^{2ic(\mathfrak{z}\{\mathfrak{k}_{lmn}-\bar{\mathfrak{k}}_{lm}\})},$$

wobei $\mathfrak{k}_{lmn}$ der Vektor sei, dessen Endpunkt dicht über oder unter dem Endpunkte von $\bar{\mathfrak{k}}_{lm}$, diesmal also in der Nähe der *oberen* Halbkugel liegt, und der zum Binnenstrahl $(l\,m\,n)$ mit dem Resonansfehler ε_{lmn} gehört. Wieder ist, wenn unter (ϑ_{lm}) der Winkel $(+\bar{\mathfrak{k}}_{lm},\ +\mathfrak{z})$ verstanden wird,

$$(\mathfrak{z}\{\mathfrak{k}_{lmn}-\bar{\mathfrak{k}}_{lm}\}) = \frac{k_0\,\varepsilon_{lmn}}{\cos\vartheta_{lm}}.$$

Da also gegenüber dem Fall der inneren Randwelle nur das Vorzeichen beim Faktor $1/\nu_{lm}$ abgeändert wird, entsteht für das Feld der äußeren Randwelle

$$(37') \qquad \frac{2\pi}{v}\,\mathfrak{p}_{\perp lm}\cdot\frac{1}{\varepsilon_{lmn}}\,e^{i(\bar{\mathfrak{k}}_{lm}\mathfrak{r})}.$$

Das heißt: *die äußere Randwelle hat direkt gleiche Amplitude mit ihrer Binnenwelle.*

Sind im Sinne der Laueschen Theorie die Resonanzfehler Null, so sind Richtung und Geschwindigkeit von Binnenwellen und inneren Randwellen gleich, die Amplituden entgegengesetzt. Bei einem solchen Ansatz würde ein Feld im Innern überhaupt nicht zustande kommen (vgl. unten).

Die ganze Konstruktion der Randvektoren ist nur möglich, wenn ν_{lm} reell, d. h. die beiden Schnittpunkte der Gittergeraden (l, m) mit der Ausbreitungskugel vorhanden sind. Legt man durch den Ausbreitungspunkt die Ebene $z = \gamma$, die die Kugel im Äquatorialkreis schneidet, so entsteht auf ihr durch die Schnittpunkte mit den Gittergeraden (l, m) das Punktnetz (l, m), über dessen sämtliche Punkte die beiden Doppelsummen (33) und (34) zu erstrecken sind. Die im Innern des Äquatorkreises der Ausbreitungskugel gelegenen Punkte

liefern das bisher besprochene Randfeld mit reellem ν_{lm}. Für die Punkte außerhalb des Kreises ist zu setzen

(38) $$\nu_{lm} = i \cdot + \sqrt{(l\pi/a + \alpha)^2 + (m\pi/b + \beta)^2 - k_0^2} = i k_0 \varkappa_{lm}$$

und daher werden nach (33) und (34) die inneren wie die äußeren Randwellen mit zunehmender Entfernung vom Rande $z = 0$ exponentiell gedämpft. Ihr Ausbreitungsvektor hat einen reellen Teil mit den Komponenten

$$((l\pi/a + \alpha),\ (m\pi/l + \beta),\ 0)\ ,$$

der vom Ausbreitungspunkt in den Netzpunkt (l, m) der Ebene $z = \gamma$ weist. Außerdem den imaginären Bestandteil mit den Komponenten $i\,(0, 0, \pm k_0 \varkappa_{lm})$, wobei das obere Vorzeichen für den inneren, das untere für den äußeren Randstrahl gilt. Es sind also inhomogene Wellen, die sich an der Oberfläche ausbreiten und deren Amplitude um so schneller bei Entfernung von der Oberfläche abnimmt, je größer l und m ist. Ihre Phasengeschwindigkeit ist stets kleiner als c. Der Wert der Dämpfung $k_0 \varkappa_{lm}$ stellt sich geometrisch als Tangentenabschnitt vom Punkte $(l\,m)$ der Äquatorialebene an die Ausbreitungskugel dar (Potenz des Netzpunktes in bezug auf die Kugel).

Die inhomogenen Wellen sind im allgemeinen nicht einer solchen Steigerung ihrer Amplitude durch Resonanz fähig, wie die homogenen Wellen. Der Faktor

$$\frac{1}{1 - e^{-2ic(\nu_{lm} - \gamma)}},$$

der dort die große Amplitude hervorrief, kann nicht viel größer als 1 werden, wenn ν_{lm} einen imaginären Wert von einiger Größe hat. Der andere Faktor, $1/\nu_{lm}$, war bei reellem ν gleich $1/k_0 \cos \bar{\vartheta}$. Er ist dort so zu erklären, daß, je schräger ein Strahl zum Rande verläuft, um so größer die Zahl der Randdipole ist, die an der Aussendung eines Quadratzentimeters seiner Wellenfläche beteiligt sind. Für die inhomogenen Randwellen, deren Isophasennormale völlig in der Oberfläche des Kristalls liegt, müßte dieser Faktor unendlich werden, wenn sämtliche Randdipole ihre Wirkungen gleichphasig überlagern würden. Daß beide Faktoren endlich bleiben, dafür sorgt im allgemeinen die Verminderung der Phasengeschwindigkeit der inhomogenen Wellen, die durch das Imaginärwerden von ν_{lm} eintritt. Sie wirkt in gleichem Sinne amplitudenherabsetzend, wie der Resonanzfehler ε in der Betrachtung des § 2.

Trotzdem kann es zu großen Amplituden der inhomogenen Wellen kommen, wenn ein Gitterpunkt des reziproken Gitters außerhalb der Ausbreitungskugel in nächster Nähe des Äquatorialkreises liegt. $\varkappa$ ist dann sehr klein und die Welle verhält sich fast wie eine homogene der Oberfläche parallel laufende Interferenzwelle. Der „halbe" Kristall ist zur Behandlung dieses Falles ungeeignet; es gehört dazu vielmehr ein Gitter von beschränkter seitlicher Ausdehnung. Man kann aber das Eintreffen dieses Falles fürs erste ruhig ausschließen, weil man auf Grund des Charakters der erhaltenen Lösungen sich nachträglich davon ungefähr Rechenschaft geben kann, daß das Auftreten dieses der Oberfläche parallelen Interferenzstrahles sich durch nichts Wesentliches von dem Erscheinen irgend eines anderen Interferenzstrahles unterscheiden würde.

Es ist möglich, durch eine *weitgehende Analogie mit einem mechanischem System* sich Rechenschaft über das Auftreten der Randwellen zu geben und hierdurch die mathematische Ableitung, die in II, § 2, durch Zurückführung eines komplexen Intergals auf seine charakteristischen Pole gegeben worden ist, zu ergänzen.

Den Ausgangspunkt möge das Feld des § 2 bilden, das im ganzen Kristall durch den Ansatz der Dipolwelle $\mathfrak{k}_1$ entsteht. Welche Veränderungen erleidet das Feld, wenn der Kristall durch Fortnahme des oberen Teiles des Dipolgitters auf den halben Kristall beschränkt wird? Die obere Hälfte des Gitters kann unwirksam gemacht werden, indem ein halber Kristall ihr überlagert wird, dessen Dipole genau entgegengesetzte Amplituden haben, wie die des ganzen Kristalls. Es mögen untere und obere Hälfte des ganzen Kristalls mit U und O bezeichnet werden, und der der oberen Hälfte überlagert gedachte halbe Kristall mit $-O$. Das Feld des im vorhergehenden betrachteten halben Kristalls U ist gleich dem Felde des ganzen Kristalls plus dem Felde von $-O$. Wie dieses Feld aussieht, ist nun naheliegend. Es ist das Feld, das im Außenraume entsteht, wenn im halben Kristall eine Dipolwelle auf den Rand zu läuft. Das Feld einer einzelnen Netzebene besteht, wie in § 2 schon gefunden wurde, aus einer Reihe von ebenen Wellen. Die zwangsweise, nicht

ganz zur natürlichen Phasengeschwindigkeit c passende Überlagerung dieser Wellen gab die „erzwungenen" Binnenwellen. Im Außenraume, in dem die periodische Neuanregung durch die Dipolnetzebenen fehlt, pflanzen sich die Wellen mit der Amplitude, die sie am Rande gerade erreicht haben, fort, indem sie nun ungestört ihre natürliche Phasengeschwindigkeit c annehmen. Hiermit ist nach der Konstruktion der Wellenfront von selbst eine kleine Richtungsänderung verbunden (Richtungsunterschied zwischen $\mathfrak{k}_{lmn}$ und $\bar{\mathfrak{k}}_{lm}$). Die Entstehung des Feldes im Innern des ganzen Kristalls wurde oben mit dem Schwingungszustande verglichen, den ein Pendel unter dem Einflusse periodischer stoßweiser Erregung erreicht. Das Feld im Außenraume des halben Kristalls, der von einer austretenden Dipolwelle durchsetzt ist, ist dem Zustande vergleichbar, den das Pendel nach Aufhören der Anregung annimmt: es verwertet die ihm mitgeteilte Energie in Form der ihm natürlichen Schwingungsweise (dort Eigenfrequenz, hier eigene Ausbreitungskonstante k_0).

Umgekehrt ist das Feld, das im halben Kristall U durch eine ins Innere gerichtete Dipolwelle entsteht, dem Anfang der Pendelschwingung gleichzusetzen, wenn die periodische Stoßerregung einsetzt: das Pendel, das zunächst in Ruhe war, gerät langsam in Schwingungen; erst allmählich tritt der Zustand der erzwungenen Frequenz ein, zuerst überlagern sich ihm Schwingungen in der Eigenfrequenz. Ja, wenn Dämpfung fehlt, bestehen die Schwingungen mit Eigenfrequenz sogar die ganze Zeit neben den erzwungenen Schwingungen fort, und der gesamte Schwingungszustand bleibt dauernd von dem Zeitpunkte des Einsetzens der periodischen Erregung abhängig.

In räumlicher Folge wiederholen sich diese Erscheinungen des Pendels beim Feld des halben Kristalls U: es setzt sich zusammen aus dem erzwungenen Feld des ganzen Kristalls — Potential Π_a — und dem vom Anfang der Erregung herrührenden Felde von $-O$, das sich mit der natürlichen Ausbreitungskonstante k_0 bewegt, obwohl es durch das Gebiet der periodischen Neuanregung fortschreitet. — Bei der Ableitung des Feldes im ganzen Kristall ist in I, § 6, eine, wenn auch noch so schwache Dämpfung der Wellen vorausgesetzt worden, um die Summen unbedingt konvergent zu machen.

Dieser mathematische Kunstgriff ist in I, § 3, dahin gedeutet worden, daß es das Feld vom Einfluß der — in unendlicher Entfernung gedachten — Berandung freizuhalten gelte. In der Tat ist das Verfahren nichts anderes, als wenn in der Pendelbewegung der Einfluß des Anfangszustandes durch eine kleine zeitliche Dämpfung der Pendelschwingung zum Schwinden gebracht wird, um den reinen Ausdruck der erzwungenen Schwingung zu erhalten. Sieht man beim Pendel von der Einführung der Dämpfung ab, was nur bei Berücksichtigung des Erregungsanfanges angängig ist, so entstehen Schwebungen zwischen erzwungener und freier Frequenz, und zwar derart, daß zum Zeitpunkt $t = 0$ des ersten Erregungsstoßes, der das Pendel aus der Ruhe bringt, ein Schwebungsknoten da ist; in Abständen, deren Größe sich umgekehrt dem Resonanzfehler verhält, wiederholen sich derartige Knoten. Gleiches Verhalten zeigen erzwungene und freie Welle im Kristall: am Rande befindet sich wegen der umgekehrt gleichen Amplitude von innerer Randwelle und Binnenwelle ein Schwebungsknoten. Das Gesamtfeld des halben Kristalls nimmt langsam, mit dem Wert 0 anfangend, zunächst proportional dem Abstande vom Rande zu. In Abständen, die um so größer sind, je kleiner der Resonanzfehler der Binnenwelle, wiederholen sich Schichten, in denen wie am Rande das Gesamtfeld Null ist. Ist der Resonanzfehler selbst Null, so heben sich, wie oben bemerkt, Randwelle und Binnenwelle in endlichen Tiefen vollständig auf, entsprechend der bekannten Tatsache, daß ein Pendel ohne Dämpfung unendlich lange Zeit braucht, um durch Erregung mit der Eigenfrequenz aus der Ruhe bis zum vollen Ausschwingen gebracht zu werden.

Das Pendel gehorcht in den Zwischenzeiten zwischen den Erregungsstößen den Gesetzen der freien, nicht erzwungenen Bewegung, und es würde, wenn die Erregung fortfiele, seine von den vorhergehenden Stößen erhaltene Energie in der Eigenfrequenz verausgaben. Die Pendelbewegung läßt sich so auffassen, daß durch das unzeitige Eintreffen der Erregungen die freie Bewegung mit einem kleinen Phasensprung versehen wird; die Summe dieser Phasensprünge bewirkt eben die Abänderung der Pendelfrequenz von der natürlichen. Das Kristallfeld verhält sich ebenso. Außer dem Randfeld, das ja die Geschwindigkeit c hat, hat auch das Binnenfeld diese natür-

liche Geschwindigkeit, solange man nur den Zwischenraum zwischen zwei aufeinander folgenden Netzebenen betrachtet. Man kann in der dreifachen Summe Π_q (wie in II, § 2) über einen Index summieren, etwa über n, und erhält eine Doppelsumme von ebenen Wellen vom Typus der Randwellen und der Geschwindigkeit c. Diese Darstellung von Π_q gilt aber nur für *eine* Schicht zwischen zwei Netzebenen. Beim Übergang zur nächsten Schicht sind die Wellen mit einem Phasenfaktor zu versehen, der zwar klein ist, aber durch ständige Wiederholung von Schicht zu Schicht gerade eine solche Abweichung vom Wert c hervorbringt, um bei Feld und Dipolwelle im großen gleichen Lauf zu gewährleisten. Bei der Beschränkung des Potentials auf die wesentlichen Glieder findet eine Mittelwertbildung in dem Sinne statt, daß die Phasensprünge des sich zwischen den einzelnen Netzebenen mit c fortpflanzenden Feldes ausgeglättet werden. Von der Fourierentwicklung jenes sprunghaften Feldes werden nur die Grundwellen berücksichtigt. Dies ist dasselbe Verfahren, das in der Optik angewendet wird, um von dem strengen sprunghaften Felde zu einem stetig verlaufenden Felde zu gelangen. In beiden Fällen bedeutet es in der Kugelkonstruktion die alleinige Berücksichtigung der Wellen, deren Gitterpunkte im reziproken Gitter in nächster Nähe der Ausbreitungskugel liegen.

Es ist nötig, eine *Erweiterung des Begriffes Ausbreitungsvektor ins Komplexe* vorzunehmen. Die in § 3 erörterte Möglichkeit, daß aus der Dispersionsgleichung komplexe Resonanzfehler erhalten werden, zwingt dazu. Betrachten wir etwa den Nenner des Binnenpotentials

$$k_0^2 - (l\pi/a + \alpha) - (m\pi/b + \beta)^2 - (n\pi/c + \gamma)^2 ,$$

so liegt die Fähigkeit komplexer Werte nur bei α, β, γ, den Komponenten des Ausbreitungsvektors der Dipolwelle. Wird gesetzt

$$\alpha = \alpha_1 + i\alpha_2 , \quad \ldots \quad \mathfrak{K} = (\alpha, \beta, \gamma) = \mathfrak{k} + i k_0 \varkappa \mathfrak{s} , \tag{39}$$

so bedeutet der Ansatz

$$e^{i(\alpha x + \beta y + \gamma z)} = e^{i(\mathfrak{k}\mathfrak{r}) - k_0 \varkappa (\mathfrak{s}\mathfrak{r})}$$

eine inhomogene Welle. Der reelle Teil des *komplexen Ausbreitungsvektors* $\mathfrak{K}$ ist der alte *Phasenausbreitungsvektor* $\mathfrak{k}$; für

den imaginären Teil, den *Dämpfungsvektor*, ist mit Rücksicht auf spätere Anwendung die Länge gleich $k_0 \varkappa$ (Stärke der Dämpfung) gesetzt, die Richtung durch den Einheitsvektor $\mathfrak{s}$ gegeben worden. Im ganzen bestimmt ein komplexer Ausbreitungsvektor mithin Richtung und Geschwindigkeit der Ebenen gleicher Phase sowie Lage und Amplitudenabfall der Ebenen gleicher Amplitude.

In dem Potential Π_q wird durch Einführung des inhomogenen Dipolansatzes an allen Ausbreitungsvektoren das gleiche geändert: diese Vektoren, deren Komponenten

$$(l\pi/a + \alpha), \quad (m\pi/b + \beta), \quad (n\pi/c + \gamma)$$

sind, erhalten den gleichen imaginären Anteil wie die Dipolwelle selbst. Es ist also

$$\mathfrak{K}_{lmn} = \mathfrak{k}_{lmn} + i\, k_0 \varkappa \mathfrak{s} \,. \tag{40}$$

Sämtliche Wellen sind in der Richtung $\mathfrak{s}$ im gleichen Maße exponentiell gedämpft. Außerdem werden aber die Amplituden der einzelnen Summenglieder von Π_q komplex. Wird das Quadrat eines komplexen Vektors $\mathfrak{K}$ definiert als

$$\mathfrak{K}^2 = (\mathfrak{K}\mathfrak{K}) = \mathfrak{k}^2 - k_0^2 \varkappa^2 + 2\, i\, k_0 \varkappa (\mathfrak{k}\mathfrak{s}) \,, \tag{41}$$

so läßt sich das Binnenpotential jetzt schreiben:

$$\Pi_q = -\frac{4\pi}{v} \sum_{lmn} \frac{e^{i(\mathfrak{K}_{lmn} \mathfrak{r})}}{k_0^2 - \mathfrak{K}_{lmn}^2} \,. \tag{42}$$

Der Tangens des Phasenwinkels der einzelnen Welle dieser Summe ist

$$\operatorname{tg} \varphi_{lmn} = -\frac{2\, k_0 \varkappa (\mathfrak{k}_{lmn} \mathfrak{s})}{k_0^2 - k_{lmn}^2 + k_0^2 \varkappa^2} \,.$$

Er ist von Welle zu Welle verschieden und hängt von der Größe der Dämpfung $\varkappa$ ab.

Durch die Dämpfung der Wellen werden die Resonanzmaxima verflacht, wie das bei dem mit Dämpfung schwingenden Pendel auch der Fall ist. Denn die Möglichkeit, daß der komplexe Vektor seinen Endpunkt auf der reellen Ausbreitungskugel hat, und hierdurch unendliche Amplitude entsteht, ist nicht gegeben. Da im übrigen der Dämpfungsvektor $i\, k_0 \varkappa \mathfrak{s}$ für alle Wellen gleich groß ist, läßt sich die Darstellung des Feldes im reziproken Gitter leicht durch Eintragen des Vektors $k_0 \varkappa \mathfrak{s}$ ergänzen.

Für das Problem des halben Kristalls genügt es offenbar den Fall zu betrachten, daß $\mathfrak{z}$ die Richtung $\mathfrak{z}$ hat. Denn in Parallelebenen zur Oberfläche muß gleiche Amplitude herrschen. Dann ist α, β reell, nur γ komplex, und die Randwellen sind besonders einfach. Ihr Ausbreitungsvektor, der von γ unabhängig ist, bleibt der gleiche wie bei homogenem Dipolansatz, nämlich $\overline{\mathfrak{k}}_i$. In der Amplitude kommt γ im Nenner

$$\{1 - e^{-2ic(\nu_{lmn} - \nu)}\}$$

vor, der nicht länger verschwinden kann. Auch bei den Randwellen wird also die Schärfe der Resonanz durch die Dämpfung herabgesetzt.

Beschränkt man sich auf den Fall, daß einzelne Glieder der Potentiale durch Resonanz stark hervorgehoben werden, so darf die Dämpfung keinen großen Wert haben, daß heißt, es muß $\varkappa \ll 1$ sein. Daß dies tatsächlich bei der Lösung des Randproblems erfüllt ist, werden wir sehen, wenn für $\varkappa$ aus der Dispersionsgleichung Werte in der Größenordnung von ε gefunden werden. Unter der Voraussetzung kleiner $\varkappa$ entsteht aus dem Potential

$$\mathfrak{p}\, e^{i(\mathfrak{R}\mathfrak{r})}$$

das Feld

$$\mathfrak{p}_{\perp\mathfrak{k}}\, \mathfrak{k}^2 \cdot e^{i(\mathfrak{R}\mathfrak{r})}.$$

Der langsam veränderliche dämpfende Faktor kann nämlich bei der doppelten Rotationsbildung als konstant angesehen werden, und die Welle wird in dieser Näherung transversal zur Isophasennormalen $\mathfrak{k}$.

Es werde nun der *komplexe Resonanzfehler* η_{lmn} eingeführt durch die Gleichung

$$\mathfrak{R}_{lmn}^2 = k_0^2 (1 + \eta_{lmn})^2 . \tag{43}$$

Bei Streichung der Glieder zweiter Ordnung in η_{lmn}, ε_{lmn} und $\varkappa$ erhält man vermittelst (41)

$$\eta_{lmn} = \varepsilon_{lmn} + i\,\varkappa \cos \vartheta_{lmn} , \tag{43'}$$

wenn unter ε_{lmn} der alte reelle Resonanzfehler und unter ϑ_{lmn} der Winkel des $(l\,m\,n)$ten Strahles gegen die z-Achse, die ja jetzt Dämpfungsrichtung $\mathfrak{z}$ ist, verstanden wird.

Die kleine Größe η_{lmn} tritt überall an Stelle des reellen Resonanzfehlers in die Amplitude ein. Die wesentlichen Teile des Feldes vom halben Kristall sind also:

$$(44)\quad \begin{cases} \text{Binnenfeld:} & \mathfrak{E}_q = \dfrac{2\pi}{v}\sum_i \mathfrak{p}_{\perp i}\cdot\dfrac{1}{\eta_i}\cdot e^{i(\mathfrak{K}_i r)}, \\ \left.\begin{matrix}\text{inneres}\\ \text{äußeres}\end{matrix}\right\}\ \text{Randfeld:} & \mathfrak{E}_{\binom{e}{a}} = \mp\dfrac{2\pi}{v}\sum_i \mathfrak{p}_{\perp i}\cdot\dfrac{1}{\eta_i}\cdot e^{i(\bar{\mathfrak{k}}_i r)}. \end{cases}$$

Wird im unbegrenzten Kristall, d. h. unter absichtlicher Vernachlässigung von Randwirkungen, der Ansatz einer gedämpften Dipolwelle gemacht, so lauten alle Gleichungen wie vorher, nur daß η_i, $\mathfrak{K}_i$ anstatt ε_i, $\mathfrak{k}_i$ zu schreiben ist, und entsprechend $\Omega_i = \Omega\,\eta_i$ jetzt ebenfalls komplex ist. Die Dispersionsgleichung (25′) entsteht aus der Schwingungsgleichung wie oben. Es besteht auch weiter ein linearer Zusammenhang zwischen den Ω_i. Nimmt man wie in § 3 die Richtung des Primärstrahls als gegeben an, so gilt für die rellen Teile der Ω_i der durch Gl. (26) gegebene Zusammenhang; für die imaginären Teile ist der Zusammenhang aus (43′) zu entnehmen. Die in § 3 betrachtete reelle Dispersionsfläche ist also nur ein Teil der allgemeinen *komplexen Dispersionsfläche*, die aus dem Ansatz der inhomogenen Dipolwelle mit dem Ausbreitungsvektor $\mathfrak{K}$ erhalten wird.

§ 6. Prinzipielle Lösung des Randproblems im Lauefall.

In den Endformeln des vorigen Paragraphen ist in kurzer Weise das rein kinematische Ergebnis der Feldberechnung zusammengefaßt, wenn der halbe Kristall von einer ebenen Dipolwelle durchsetzt wird. Es handelt sich nun darum, die Dipolschwingungen selbst in dynamisch richtiger Weise zu wählen. Hierfür liefert die Form des entstehenden Feldes (44) einen wichtigen Hinweis: tritt doch das gleiche Binnenfeld auf, das im unbegrenzten Kristall bei richtiger Wahl des Ausbreitungspunktes im dynamischen Gleichgewicht mit den Dipolschwingungen den Kristall durchziehen kann. Gelingt es, die Randwellen und die einfallende Welle aus dem Kristallinnern fortzuschaffen, indem gleichzeitig der Ausbreitungspunkt auf der Dispersionsfläche gewählt wird, so greifen an den Dipolen keine anderen Kräfte an, als diejenigen, die zur Unterhaltung der Schwingungen nötig sind.

Es ist zweckmäßig, zunächst ein Interferenzbild der Betrachtung zu unterziehen, bei dem alle Strahlen vom Rande aus ins Innere dringen, keine an der Oberfläche zurückgeworfen

werden. Diesen Fall, der für die Lauesche Versuchsanordnung wichtig ist, nennen wir *Laufall.*

Die Randbedingungen heißen hierbei:

1. Die Randwellen $\bar{2}, \bar{3}, \ldots \bar{n}$ müssen verschwinden,

2. die Randwelle $\bar{1}$ muß die einfallende Welle $\mathfrak{E}_0$ aufheben.

a) *Auswahl elementarer Interferenzfelder an den Dispersionsfläche. Lösbarkeit.* Die Lösung kann offenbar nicht durch den Ansatz einer einzigen Dipolwelle erhalten werden. Eine geometrische Überlegung im reziproken Gitter zeigt aber leicht, wie eine Reihe von Dipolansätzen ausgewählt werden kann, deren Kombination die Randbedingungen zu befriedigen erlaubt.

Man denke sich im reziproken Gitter den Ausbreitungsvektor $\mathfrak{k}_0$ der einfallenden Welle $\mathfrak{E}_0$ so eingetragen, daß die Pfeilspitze im Nullpunkt liegt. Der Anfangspunkt des Pfeiles ist der Mittelpunkt der nach der Laueschen Theorie zu legenden Ausbreitungskugel. Dieser Punkt heiße fortab *Anregungspunkt* (in den Figuren mit P bezeichnet), weil durch seine Lage die äußere Anregung beschrieben ist.

Die Randbedingung 2) hat nun in erster Linie zur Voraussetzung, daß der Ausbreitungsvektor von $\bar{1}$ identisch mit $\mathfrak{k}_0$ ist. Dies gibt einen geometrischen Ort für den Ausbreitungspunkt der möglichen Dipolwellen: jeder Punkt, der durch Verschiebung von P parallel der z-Richtung entsteht, ist als Ausbreitungspunkt in dieser Beziehung recht. Denn jeder solche Punkt $A, A^* \ldots$ hat nach der im vorigen Paragraphen auseinandergesetzten Konstruktion als Randstrahlvektor $\bar{\mathfrak{k}}_1$ den Vektor $\mathfrak{k}_0$.

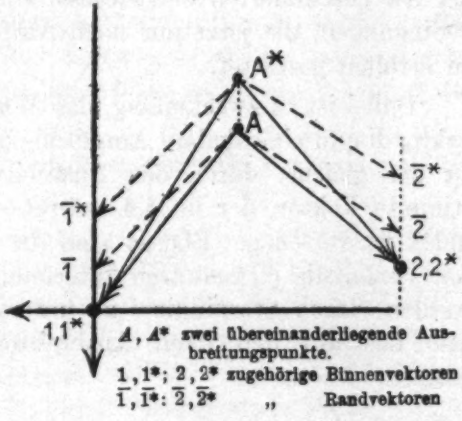


Fig. 13.

Die gleiche Wahl der Ausbreitungspunkte ist auch entscheidend für die Erfüllbarkeit der Randbedingungen 1). Denn wie Fig. 13 ohne weiteres ablesen läßt, werden die zu den

Punkten $A, A^* \ldots$ gehörenden Randvektoren $\bar{\mathfrak{l}}_2$ untereinander gleich, ebenso alle $\bar{\mathfrak{l}}_3 \ldots \bar{\mathfrak{l}}_n$. Hiermit ist die Möglichkeit gegeben, daß die Randwellen $\bar{2} \ldots \bar{n}$ verschwinden, wenn die Amplituden der elementaren Interferenzfelder passend gewählt werden.

Eine endgültige Bestimmung erfährt die Lage der Ausbreitungspunkte $A, A^* \ldots$ dadurch, daß sie auf der Dispersionsfläche liegen müssen.

Da im Falle von n Strahlen die Dispersionsfläche aus $2n$ Schalen besteht, ergeben sich als Ausbreitungspunkte die $2n$ Punkte der Dispersionsfläche, die senkrecht über oder unter dem Anregungspunkt liegen.

Die zu den verschiedenen Ausbreitungspunkten gehörigen Größen seien durch Sternindizes unterschieden, z. B. sei das Moment, mit dem das durch seinen Ausbreitungspunkt A^* gekennzeichnete elementare Interferenzfeld angesetzt wird, $\mathfrak{p}^*$, und die hierdurch entstehende $i$te Randwelle nach (44)

$$-\frac{2\pi}{v}\,\mathfrak{p}^*_{\perp i}\,\frac{1}{\eta_i^*}\,e^{i(\bar{\mathfrak{l}}_i \mathfrak{r})}. \tag{44'}$$

Es ist nun zu untersuchen, ob eine geeignete Überlagerung der $2n$ geschilderten elementaren Interferenzfelder die Randbedingungen, die jetzt nur noch Amplitudenbedingungen sind, zu erfüllen gestattet.

Dabei ist es zweckmäßig, das Moment $\mathfrak{p}$ in einen Einheitsvektor $\mathfrak{b}$ und eine skalare Amplitude zu zerlegen. Der Vektor $\mathfrak{b}$ ist der gleiche, durch den Ausbreitungspunkt mittelbar bestimmte Vektor, der im § 4 auftrat. Er ist mit einem Sternindex zu versehen. Ebenso sind die skalaren Amplituden $e\beta$, mit denen die elementaren Interferenzfelder zusammengesetzt werden, durch Sternindizes zu unterscheiden. Allgemein wird also das auf den $h$ten Ausbreitungspunkt A^{h*} bezügliche Moment gesetzt

$$\mathfrak{p}^{h*} = e\beta^{h*}\mathfrak{b}^{h*}. \tag{45}$$

Bedeutet schließlich das Zeichen $\mathfrak{S}$ Summation über alle elementaren Interferenzfelder, also über den Index h^*, so lauten die Randbedingungen jetzt so:

Es sind die Amplituden β^{h*} so zu wählen, daß

$$(46)\quad \begin{cases} 1. \quad \sum \beta^{h*}\, \mathfrak{b}_{\perp i}^{h*} \dfrac{1}{\eta_i^{h*}} = 0 \qquad \text{für } i = 2, 3, \ldots n \\ 2. \quad \sum \beta^{h*}\, \mathfrak{b}_{\perp 1}^{h*} \dfrac{1}{\eta_1^{h*}} = \dfrac{v}{2\pi e} E_0 \end{cases}$$

wird, wo E_0 die vektorielle Amplitude der einfallenden Welle ist.

Dank den $2n$ zur Verfügung stehenden elementaren Interferenzfeldern gelingt diese Bestimmung der β. Man denke sich nämlich sämtliche β^{h*} bekannt bis auf die zwei letzten und betrachte die Bedingung 1) für den $n$ten Strahl. Die ersten $2n-2$ Glieder der Summe lassen sich, da die β, $\mathfrak{b}$ und η_n bekannte Größen sind, zu einem Vektor von bekannter Lage und Länge zusammensetzen, der senkrecht auf dem $n$ten Strahl steht; ihn durch die beiden letzten Vektoren $\mathfrak{b}_{\perp n}^{(2n-1)*}$ und $\mathfrak{b}_{\perp n}^{2n*}$ von bekannter Richtung in der gleichen Ebene $\perp n$ aufzuheben, wie es die Randbedingung verlangt, ergibt offenbar die Bestimmung der beiden Unbekannten $\beta^{(2n-1*)}$ und β^{2n*}. — So wie hier beim $n$ten Randstrahl, werden auch bei jedem anderen der $n-1$ Strahlen, für die 1) gilt, zwei Amplituden β bestimmt, so daß nur zwei, etwa β^* und β^{**}, unbekannt bleiben. Diese beiden gehen in der gleichen Weise aus der Bedingung für den ersten Randstrahl hervor, weil wegen der Transversalität der Amplitude E_0 auch diese Gleichung eine Beziehung zwischen Vektoren der gleichen Ebene ausdrückt.

Das Randproblem ist mit dieser Bestimmung als gelöst anzusehen.

b) *Das gleiche rechnerisch; Anpassungsgleichung.* Die Auswahl der zur Überlagerung bestimmten Dipolansätze, die eben geometrisch an der Dispersionsfläche vorgenommen wurde, kann leicht analytisch an der Dispersionsgleichung geschehen. Zu dem Zwecke denke man sich um den Anregungspunkt die Lauesche Ausbreitungskugel gelegt. An ihr wird erkannt, welche n Gitterpunkte überhaupt starke Interferenzwellen liefern können, solange die Lauesche Theorie als gute Näherung der dynamischen Theorie angesehen werden darf. An der Laueschen Ausbreitungskugel gemessen, zeige der $i$te Gitterpunkt den Resonanzfehler ζ_i,

der schon in § 3 eingeführt wurde, und *Anregungsfehler* des $i$ten Strahles heißt. (Für den Primärstrahl ist der Anregungsfehler stets Null.)

Dem Anregungspunkt P möge nun die Verschiebung

$$k_0 d^{h*} \mathfrak{d}$$

erteilt werden, damit er in die Lage des Ausbreitungspunktes A^{h*} übergeht. Die (positive oder negative) Größe d heiße die *Anpassung*. Durch die Verschiebung erhält der $i$te Gitterpunkt einen Resonanzfehler ε_i^{h*} gegen die um A^{h*} gelegte Ausbreitungskugel; dabei ist, wie aus Fig. 14 hervorgeht, bei Streichung der quadratischen Glieder

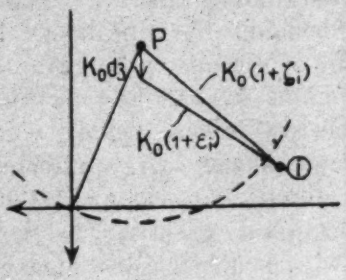


Fig. 14.

$$\varepsilon_i^{h*} = \zeta_i - d^{h*} \cos \vartheta_i \tag{47}$$

und entsprechend nach (17) der dynamische Resonanzfehler

$$\Omega_i^{h*} = \Omega (\zeta_i - d^{h*} \cos \vartheta_i) . \tag{47'}$$

Durch diesen Zusammenhang sind die sämtlichen Resonanzfehler linear abhängig von der Anpassung d geworden und die Dispersionsgleichung geht hiermit über in eine Gleichung vom $2n$ten Grade in d, die *Anpassungsgleichung*. Das Aufsuchen ihrer Wurzeln ersetzt die geometrische Bestimmung der Ausbreitungspunkte $A^* \ldots A^{2n*}$ und ist der Angelpunkt des ganzen Problems.

c) *Realität der Anpassungen im Lauefall.* Es ist nun leicht, zu zeigen, daß im Lauefall die Anpassungsgleichung nur reelle Wurzeln hat, und sich daraufhin einige Grundzüge des auf Grund der Randbedingungen entstehenden Feldes klar zu machen.

Statt von der Anpassungsgleichung gehe man von der Vektorgleichung (14) für $\mathfrak{b}$ aus[1]):

$$\mathfrak{b} = \sum \frac{\mathfrak{b}_{\perp i}}{\mathfrak{Z}_i} .$$

1) Für den Hinweis auf diese Beweisführung möchte ich Hrn. Prof. O. Blumenthal herzlich danken.

Angenommen, diese Gleichung würde bei komplexem Ω_i eine Bestimmung von $\mathfrak{b}$ liefern,

$$\mathfrak{b} = \mathfrak{b}_1 + i\,\mathfrak{b}_2 ,$$

so würde auch gelten, wenn die konjugierten Werte für den Augenblick durch einen Balken gekennzeichnet werden:

$$\bar{\mathfrak{b}} = \sum \frac{\bar{\mathfrak{b}}_{\perp i}}{\bar{\Omega}_i} .$$

Aus beiden Gleichungen folgt aber durch skalare Multiplikation

$$(\mathfrak{b}\,\bar{\mathfrak{b}}) = \sum \frac{(\mathfrak{b}_{\perp i}\,\bar{\mathfrak{b}})}{\Omega_i} = \sum \frac{(\mathfrak{b}\,\bar{\mathfrak{b}}_{\perp i})}{\bar{\Omega}_i} .$$

Nun ist

$$(\mathfrak{b}_{\perp i}\,\bar{\mathfrak{b}}) = (\mathfrak{b}\,\bar{\mathfrak{b}}_{\perp i}) = [\mathfrak{b}_1\,\mathfrak{s}_i]^2 + [\mathfrak{b}_2\,\mathfrak{s}_i]^2$$

sicher reell. Aus dem zweiten Teil der Doppelgleichung folgt also

$$\sum ([\mathfrak{b}_1\,\mathfrak{s}_i]^2 + [\mathfrak{b}_2\,\mathfrak{s}_i]^2)\left(\frac{1}{\Omega_i} - \frac{1}{\bar{\Omega}_i}\right) = 0,$$

oder unter Benutzung von (47′) und der Annahme, daß sich aus der Anpassungsgleichung komplexe Anpassungen

$$d = d_1 + i\,d_2$$

ergeben könnten:

$$d_2 \sum \frac{[\mathfrak{b}_1\,\mathfrak{s}_i]^2 + [\mathfrak{b}_2\,\mathfrak{s}_i]^2}{\Omega_i\,\bar{\Omega}_i} \cos 3_i = 0$$

Da im Lauefall alle Kosinus gleiches Vorzeichen haben, besteht die Summe aus lauter Gliedern vom gleichen Vorzeichen und kann nicht verschwinden. Infolgedessen muß d_2 verschwinden, und *alle Anpassungen sind im Lauefall für den nichtabsorbierenden Kristall reell.*

Diese Kenntnis ist für das Verständnis des im Lauefall entstehenden Feldes vom größten Wert. Sie bedeutet ja, daß der Ansatz homogener, *ungedämpfter* Dipolwellen genügt.

d) *Formelmässige Darstellung und Eigenschaften des Feldes.* Man betrachte das durch den Ausbreitungspunkt A^{hk} entstehende elementare Interferenzfeld, und zwar den Vektor der $i$ten Binnenwelle. Dieser hat etwas andere Länge und Richtung als der Ausbreitungsvektor, der zur $i$ten Binnenwelle eines der anderen elementaren Interferenzfelder gehört, da beide Vektoren von verschiedenen Ausbreitungspunkten aus in den

gleichen Gitterpunkt führen (vgl. Figg. 13 oder 14). Es sollen nun, um den Vergleich zu erleichtern, die vom Anregungspunkte P aus in die Gitterpunkte gelegten Vektoren als *Grundvektoren* $\mathfrak{k}_i^0$ bezeichnet werden. Der Ausbreitungsvektor, der zum h^*ten elementaren Interferenzfeld gehört, ist dann nach Fig. 14

$$\mathfrak{k}_i^{h^*} = \mathfrak{k}_i^0 - k_0 d^{h^*} \mathfrak{z}_0 . \tag{48}$$

Infolge dieser Abweichung der Ausbreitungsvektoren voneinander entsteht in der $i$ten Interferenzrichtung nicht eine einheitliche ebene Welle, sondern ein schmales Büschel solcher Wellen, die ausgezeichnet dazu geeignet sind, miteinander Schwebungen zu bilden. In der Tat ist das Feld ja nach (44), (45) und (47)

$$\left\{\begin{aligned} E_i &= \frac{2\pi}{v} \mathfrak{S} \mathfrak{p}_{\perp i}^{h^*} \frac{1}{\varepsilon_i^{h^*}} e^{i(\mathfrak{k}_i^{h^*} \mathfrak{r})} \\ &= \frac{2\pi e}{v} e^{i(\mathfrak{k}_i^0 \mathfrak{r})} \mathfrak{S} \beta^{h^*} \mathfrak{b}_{\perp i}^{h^*} \frac{1}{\varepsilon_i^{h^*}} e^{-i k_0 d^{h^*} z} . \end{aligned}\right. \tag{49}$$

In der zweiten Zeile dieser Darstellung läßt sich die Summe $\mathfrak{S}$ als langsam veränderliche Amplitude einer mit dem Grundvektor $\mathfrak{k}_i^0$ fortschreitenden Welle ansehen. Daß die Amplitude nur von der Tiefe z unter der Kristalloberfläche abhängt, ist durch diese Darstellung sofort gezeigt. Im übrigen aber läßt sich über den Wert der Amplitude und ihre Richtung für das Innere des Kristalls nichts Allgemeines sagen, vor allem *nicht* etwa, daß die Amplitude einem bestimmten Wert in größerer Tiefe zustrebte. Ein Zustand ähnlich dem festen Amplitudenverhältnis der Interferenzstrahlen bei der Ausbreitung des einzelnen elementaren Interferenzfeldes wird auf diese Weise sicherlich *nicht* erreicht.

Nur die Werte des Feldes am Rande, d. h. bei kleinem z, sind übersichtlich. Denn solange die Exponentialfunktion der Summe S durch 1 ersetzt werden kann, ist nach den Randbedingungen (46) die Amplitude des Primärstrahles gleich der Amplitude E_0 des einfallenden Strahles, die Amplitude der Sekundärstrahlen hingegen Null. Erst mit zunehmender Tiefe treten zwischen den Wellen des Büschels, das den $i$ten Interferenzstrahl bildet, die Phasenunterschiede auf, die eine Verstärkung des Sekundärstrahles auf Kosten des Primärstrahles bewirken.

Die Energie, die dem Primärstrahl entzogen wird, pendelt bei der aufgestellten Lösung des Randproblems hin und her, ohne je eine dauernde Verteilung unter die n Interferenzstrahlen zu erreichen. Dieser Typus von Lösung heiße deshalb die *Pendellösung.*

Denkt man sich statt des unendlich dicken halben Kristalls eine *Kristallplatte von der Dicke H*, so kann man nach der Energieverteilung unter den beobachtbaren austretenden Interferenzstrahlen fragen. Innere Randstrahlen treten gemäß der Voraussetzung des Laufalles an der unteren Berandung nicht auf, so daß die Dipolschwingungen durch das Abbrechen des Kristalls nicht beeinflußt werden. Die austretenden Strahlen (äußere Randstrahlen) stehen außerhalb des Kristalls in keinerlei Koppelung und setzen daher die Binnenstrahlen mit jenen Amplituden fort, die diese gerade am Rande erreicht hatten. Die Energieverteilung unter den beobachtbaren Laueschen Interferenzstrahlen hängt demnach bei den gemachten Voraussetzungen sehr wesentlich von der Kristalldicke H ab (vgl. § 9).

e) *Analogie bei sympathischen Pendeln.* Ein mechanisches Gegenstück zum Verhalten der Interferenzstrahlen liefert ein System von n schwach gekoppelten Pendeln, von denen eines, das „Primärpendel", einen Anstoß bekommen hat. Zunächst besitzt dieses Pendel allein alle Energie; bald aber strömt diese durch die Koppelungen auf die anderen Pendel über, die nun anfangen, ihrerseits das Primärpendel wieder zu beeinflussen. Die Folge sind Schwebungen, in deren Verlauf die Energie zwischen dem Primärpendel und den Sekundärpendeln hin und her strömt. Dem Abbrechen des Kristalls entspricht das Lösen der Koppelungen: wie die Energie sich auf die Pendel verteilt, die von da ab mit konstanter Amplitude und in ihrer Eigenfrequenz weiterschwingen, das hängt ganz von dem Zeitpunkt ab, zu dem die Koppelungen aufgehoben werden.

§ 7. Lösung des Randproblems für den Braggfall.

Der Fall, daß auch auf der Vorderseite des Kristalls Interferenzstrahlen austreten, soll als *Braggfall* bezeichnet werden, da er den für die Spektrometermessungen wichtigen

Fall umfaßt, daß unter den zurückgeworfenen Strahlen sich der *reflektierte*, d. h. der durch Spiegelung des Primärstrahles an der Kristall*oberfläche* entstehende Strahl befindet.

Sucht man die $2n$ elementaren Interferenzfelder, die sich wie im Lauefall mit Hilfe der Dispersionsfläche gewinnen lassen, zu einer Lösung des Randproblems zusammenzustellen, so bemerkt man, daß die Anzahl der Randbedingungen diesmal kleiner ist als vorher. Denn jeder der zurückgehenden Binnenstrahlen hat als starke Randwelle diesmal eine *äußere* Randwelle (vgl. § 5). Mithin fällt an der Oberfläche des halben Kristalls für jeden zurückgehenden Binnenstrahl die Randbedingung, daß eine störende *innere* Randwelle vernichtet werden muß, fort. Es folgt aus der zu geringen Anzahl von Randbedingungen keine feste Amplitude der $2n$ elementaren Interferenzfelder.

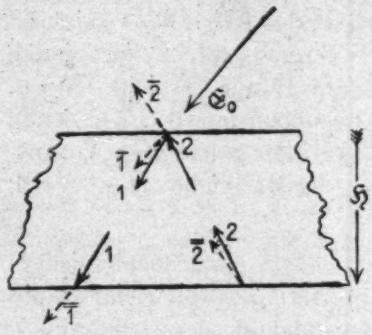


Fig. 15.

Eine volle Bestimmung, ähnlich wie im Lauefall, ergibt sich aber aus der Betrachtung der Kristallplatte von der Dicke H (Fig. 15). Denn alle zurückgehenden Binnenstrahlen sind an der *unteren* Begrenzung der Kristallplatte von einem *inneren* Randstrahl begleitet, der dort natürlich das Gleichgewicht, das zwischen Dipolschwingungen und Binnenfeld besteht, ebensosehr stören würde, wie einer der von der oberen Berandung ausgehenden inneren Randstrahlen. Würden diese an der Unterseite der Platte ansetzenden Randstrahlen nicht durch geschickte Überlagerung elementarer Interferenzfelder zum Verschwinden gebracht werden können, so müßten sie, soll die Dynamik der Dipole nicht gestört werden, durch äußere Wellen, die von unten einfallen, aufgehoben werden. Das entspräche aber nicht dem Problem, dessen Lösung gesucht wird, daß nämlich auf die vollständige Begrenzung der Kristallplatte nur die eine einfallende Welle trifft. Man erkennt hieraus, daß notwendigerweise im Braggfall die zu erfüllenden Randbedingungen zum Teil auf der unteren Begrenzung der Kristallplatte zu suchen sind.

Vergleicht man nun Braggfall und Lauefall, so sieht man, daß für jede Randbedingung der oberen Berandung, die gegenüber dem Lauefall fortfällt, im Braggfall ein vollwertiger Ersatz an der unteren Begrenzung tritt.

Aber in anderer Beziehung besteht zwischen Lauefall und Braggfall ein physikalisch weit wichtigerer Unterschied. Während nämlich für den ersteren gezeigt wurde, daß die Wurzeln der Anpassungsgleichung stets reell sind, gilt dies im Braggfall nicht mehr. Das heißt: wird wie vorher der Ansatz (47)

$$\eta_i = \zeta_i - d \cos 3_i \tag{47}$$

in die Dispersionsgleichung eingeführt, so ergibt sich unter Umständen

$$d = d_1 + i\, d_2 \tag{50}$$

und η_i komplex. Spaltung in Real- und Imaginärteil und Vergleich mit (43′):

$$\eta_i = \varepsilon_i + i\, \varkappa \cos 3_i \tag{43′}$$

zeigt, daß

$$\begin{cases} \varepsilon_i = \zeta_i - d_1 \cos 3_i \\ \varkappa = -\, d_2 \end{cases} \tag{50′}$$

ist. Das heißt: der (negative) Imaginärteil der Anpassung ist die Dämpfung, mit der die Dipolwellen anzusetzen sind.

Da die Dämpfungsrichtung $\mathfrak{z}$ ist, so ist nach (40) der Ausbreitungsvektor, der zum Wert η_i gehört, zu schreiben

$$\mathfrak{K}_i = \mathfrak{k}_i + i\, k_0\, \varkappa\, \mathfrak{z} \ ,$$

wobei $\mathfrak{k}_i$ der Phasenausbreitungsvektor ist, der entsteht, wenn $\varkappa = 0$ gesetzt wird. Für $\mathfrak{K}_i$ gilt also wie im Lauefall die Beziehung (48) zum Grundvektor $\mathfrak{k}_i^0$. Berücksichtigt man, daß die zu den verschiedenen Wurzeln der Anpassungsgleichung gehörenden Größen durch Sterne zu unterscheiden sind, so gilt schließlich:

Zu dem komplexen Anpassungswert

$$d^{h*} = d_1^{h*} + i\, d_2^{h*} \tag{50}$$

gehört als Ausbreitungsvektor der $i$ten Binnenwelle

$$\mathfrak{K}_i^{h*} = \mathfrak{k}_i^0 + k_0\, d^{h*}\, \mathfrak{z} \tag{51}$$

und als ihr Resonanzfehler

$$\eta_i^{h*} = \zeta_i - d^{h*} \cos 3_i \ . \tag{51′}$$

Der formelle Zusammenhang zwischen Ausbreitungsvektor, Resonanzfehler und Anpassung ist also bei komplexer Anpassung nicht anders als bei reeller.

Um die Randbedingungen an der unteren Begrenzung aufzustellen, führe man unter der Bezeichnung $\mathfrak{H}$ den Fahrstrahl zu einem Punkte des unteren Randes ein. Ausnahmsweise bezeichne diesmal H nicht den Betrag von $\mathfrak{H}$, sondern die Plattendicke:

$$H = (\mathfrak{H}\,\mathfrak{z}) \,.$$

Von der $i$ten Binnenwelle eines elementaren Interferenzfeldes stammt im Punkte $\mathfrak{H}$ das Feld (nach 44)

$$\frac{2\pi}{v}\,\mathfrak{p}_{\perp i}\,\frac{1}{\eta_i}\,e^{i(\mathfrak{K}_i\mathfrak{H})} \,.$$

Durch Überlagerung der Binnenwellen der $2n$ Elementarfelder entsteht als Binnenstrahl in der $i$ten Richtung

$$E_i = \frac{2\pi}{v}\,\mathfrak{S}\,\mathfrak{p}^{h^*}_{\perp i}\,\frac{1}{\eta_i^{h^*}}\,e^{i(\mathfrak{K}_i^{h^*}\mathfrak{H})} \,.$$

Sei der $i$te Strahl einer der zurückgehenden Strahlen. Dann ist dies die negative Amplitude der zurückgehenden inneren Randwelle (vgl. § 5). Wird also für das Moment $\mathfrak{p}^{h^*}$ wie im Lauefall gesetzt

$$\mathfrak{p}^{h^*} = e\,\beta^{h^*}\,\mathfrak{b}^{h^*} \,,$$

wo $\mathfrak{b}^{h^*}$ als bekannt anzusehen ist; und wird ferner für $\mathfrak{K}_i^{h^*}$ gemäß (51) der Grundvektor eingeführt, so lautet die Randbedingung für eine der zurückgehenden Wellen:

$$\mathfrak{S}\,\beta^{h^*}\,\mathfrak{b}^{h^*}_{\perp i}\,\frac{1}{\eta_i^{h^*}}\,e^{-ik_0 d^{h^*}_i H} = 0 \,. \tag{52}$$

Diese Randbedingung unterscheidet sich von der Bedingung (46), die für die durchgehenden Strahlen gilt, durch das Auftreten der Exponentialfunktion. Das vollständige System der Randbedingungen für den Braggfall erhält man formell aus (52), indem für alle durchgehenden Strahlen i kurzerhand $H = 0$ gesetzt wird. Da die in der Exponentialfunktion erscheinenden Anpassungen d^{h^*} bekannt sind, wird die Bestimmung der Amplituden β^{h^*} im Prinzip gegenüber dem Lauefall nicht abgeändert.

Auch im Braggfall hängen die Amplituden der aus der Platte austretenden Strahlen sehr wesentlich von der Plattendrucke

ab. Dies gilt auch für die zurückgeworfenen Strahlen, weil ihre Amplitude nur an der *Unter*seite der Platte vorgeschrieben ist.

Aber wenn für die Anpassungen komplexe Werte entstehen, so tritt doch in gewisser Hinsicht eine Vereinfachung der Lösung ein, die unter Umständen eine Unabhängigkeit von der Dicke H mit sich bringt.

Wird nämlich Ω wie bisher als reell angenommen (d. h. keine Reibungsverluste bei den Dipolschwingungen), so müssen die Anpassungen aus der reellen Anpassungsgleichung in Paaren konjugiert komplexer Werte d^{h*} und $\overline{d^{h*}}$ hervorgehen. Das entspricht Ansätzen von Dipolwellen, die mit der Tiefe abnehmen bzw. zunehmen. Werden nun Randbedingungen am unteren Rande vorgeschrieben, so bedeutet dies eine gewisse Gleichheit der in der Tiefe H erreichten Amplitude dieser beiden Arten von Wellen. Die Amplituden der mit der Tiefe abnehmenden Wellen sind bei großer Dicke H unten wesentlich schwächer als oben. Sollen sie unten von Wellen des zunehmenden Typs aufgehoben werden, so müssen diese Wellen an der Oberfläche mit ganz kleiner Amplitude angesetzt werden. Sie sind dann auf die oben austretenden Randstrahlen ohne Einfluß. Für $H = \infty$ entsteht als Grenzzustand, daß die abnehmenden Wellen an der Unterfläche praktisch nicht mehr vorhanden sind und infolgedessen ihre Randwellen fortfallen, ohne daß die zunehmenden Wellen überhaupt angesetzt zu werden brauchen. Auf diese Art kann die Energie, die ganz zur oberen Fläche der Kristallplatte wiederaustreten muß, sich in bestimmter, von der Dicke der Platte praktisch nicht abhängender Weise auf die zurückgeworfenen Strahlen verteilen. Ein Beispiel hierfür bietet der nächste Paragraph.

Entstehen im Braggfall reelle Anpassungen, so hat die Lösung den Typus der *Pendellösung*, wie im Lauefall. Werden aber bei einer kleinen Abänderung der äußeren Anregung die Wurzeln der Anpassungsgleichung komplex, so wird hierdurch die Fähigkeit der elementaren Interferenzfelder, Schwebungen zu bilden, herabgesetzt. Denn je zwei Wellen mit konjugierten Werten der Anpassung haben den gleichen Phasenausbreitungsvektor. Ihre Zusammensetzung ergibt eine Welle von monoton veränderlicher Amplitude. Bei dem Falle zweier Interferenzstrahlen, wie im nächsten Paragraphen gezeigt wird, bilden bei geeigneter Anregung derartige Wellen die vollständige Lösung

der Randaufgabe. Man kann dann von einer *rein gedämpften Lösung* sprechen, bei der im vollen Gegensatz zur Pendellösung die Energieübertragung ganz einseitig vom Primärstrahl zum Sekundärstrahl geschieht. Im allgemeinen Falle finden bei komplexen Anpassungen Schwebungen zwischen den monoton veränderlichen Wellen statt, da ja die Realteile der Anpassungen nicht alle gleich groß sind. Es entsteht eine *Lösung vom gemischten Typ*, bei der zwar ein Pendeln der Energie von einem Strahle zum andern stattfindet wie bei der Pendellösung, deren Schwebungen sich aber nicht im gleichen Maßstab wiederholen können, weil die Amplituden der zusammentretenden Wellen sich mit der Tiefe ändern.

§ 8. Der Fall zweier Strahlen: Primärstrahl und ein Sekundärstrahl.

Die Anwendung der allgemeinen Überlegungen der §§ 6 und 7 auf den Fall zweier Strahlen ist besonders einfach, weil,

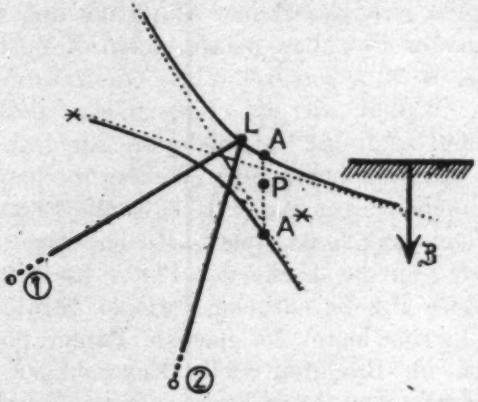


Fig. 16.

wie in § 4 gezeigt worden ist, die beiden Schwingungsrichtungen (in der Strahlenebene und senkrecht dazu) sich getrennt behandeln lassen. Hier soll nur der einfachere der beiden Fälle — Schwingungen senkrecht zur Strahlenebene — vorgeführt werden; der andere Fall ergibt ganz ähnliche Resultate.

(1) und (2) in Figg. 16 und 17 seien im reziproken Gitter die dem Primärstrahl und dem Sekundärstrahl entsprechenden

Gitterpunkte. L ist der Punkt der Strahlenebene, der von (1) *und* (2) im Abstand k_0 liegt; er hieß der Bezugspunkt. Durch ihn geht die eine Hyperbel der Dispersionsfläche. P ist der Anregungspunkt, der durch die einfallende Welle bestimmt ist und im Abstand k_0 vom Punkte (1) liegt. (Sein geometrischer Ort, der um (1) mit k_0 als Halbmesser gelegte Kreis, ist in Fig. 17 wegen der großen Entfernung des Punktes (1) durch die punktierte Gerade angedeutet, die durch P geht.)

Am rechten Rande von Figg. 16 und 17 ist schematisch die Kristalloberfläche und der ihr normale Vektor $\mathfrak{z}$ eingetragen. Fig. 16 bezieht sich auf den Laufall, da beide Strahlen mit $\mathfrak{z}$ spitze Winkel bilden. In Fig. 17, Braggfall, ist 2 ein zurückgeworfener Strahl (nicht gerade der reflektierte).

Die zur Überlagerung geeigneten elementaren Interferenzfelder sollen durch die „Anpassung" aus P hervorgehen. Das heißt, es soll P in der $\mathfrak{z}$-Richtung bis zum Schnitt mit der Dispersionsfläche verschoben werden. Hier zeigt sich der Unterschied zwischen Laue- und Braggfall:

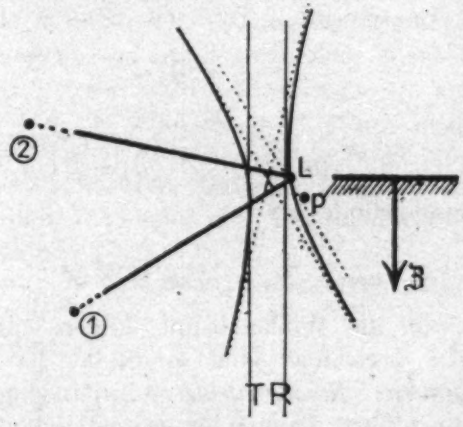


Fig. 17.

1. Laufall, Fig. 16. Bei jeder Lage von P gibt es zwei reelle Ausbreitungspunkte A, A^*. Sie liegen auf getrennten Hyperbelästen, haben also mindestens den Abstand der Scheitelpunkte, nämlich $2/\Omega \cos \chi/_2$, wo χ der Winkel zwischen den Strahlen ist. Für die entstehende Pendellösung bedeutet dies, daß die Schwebungen eine maximale Länge nicht überschreiten können.

2. *Braggfall, Fig. 17.* Bei den Lagebeziehungen der Fig. 17 hingegen sind für P drei Gebiete zu unterscheiden. Legt man an die Hyperbel die zu $\mathfrak{d}$ parallelen Tangenten, so ist klar, daß in dem zwischen ihnen gelegenen Streifen TR durch Verschiebung des Anregungspunktes keine reellen Schnitte mit der Hyperbel gewonnen werden können. Liegt aber P in einem der Gebiete rechts oder links von TR, so führt seine Verschiebung zu zwei Schnittpunkten, also zu zwei reellen Ausbreitungspunkten und zur reinen Pendellösung.

Trotz der Ähnlichkeit dieser Pendellösung mit der des Laufalls besteht ein Unterschied: die Ausbreitungspunkte A, A^* liegen jetzt auf demselben Hyperbelzweig. Sie können einander beliebig nahe kommen, und dabei wird die Länge der Schwebungen der Pendellösung immer größer. Dies tritt gerade dann ein, wenn P sich dem Streifen TR nähert, und man hat hierin den Übergang von der Pendellösung zur monotonen gedämpften Lösung zu sehen.

Analytisch gestaltet sich die Ermittlung des Feldes folgendermaßen:

Die Dispersionsgleichung ist nach (27)

$$\frac{1}{\eta_1} + \frac{1}{\eta_2} = \Omega . \tag{53}$$

Aus ihr geht mit

$$\eta_1 = -d \cdot \cos \mathfrak{z}_1 , \quad \eta_2 = \zeta_2 - d \cos \mathfrak{z}_2$$

die Anpassungsgleichung hervor:

$$\frac{1}{-d \cos \mathfrak{z}_1} + \frac{1}{\zeta_2 - d \cos \mathfrak{z}_2} = \Omega . \tag{53'}$$

Es seien nun die Winkelkosinus kürzer mit γ_1 und γ_2, ferner ζ_2 mit ζ bezeichnet und an Stelle der *geometrischen* Größen *dynamische Resonanzfehler*, *Anpassungen* und *Anregungsfehler* eingeführt, die aus den geometrischen durch Multiplikation mit dem dynamischen Widerstand hervorgehen:

$$\Omega_i = \Omega \eta_i , \quad \delta = \Omega d , \quad \xi_i = \Omega \zeta_i , \quad \Omega_i = \xi_i - \gamma_i \delta . \tag{54}$$

Die Gleichung für die dynamische Anpassung läßt sich dann auch schreiben

$$\delta^2 - \delta \left(\frac{\xi}{\gamma_2} - \frac{1}{\gamma_1} - \frac{1}{\gamma_2} \right) = \frac{\xi}{\gamma_1 \gamma_2} . \tag{53''}$$

Ihre Wurzeln sind die dynamischen Anpassungen

$$(55)\quad \delta, \delta^* = \frac{1}{2}\left(\frac{\xi}{\gamma_2} - \frac{1}{\gamma_1} - \frac{1}{\gamma_2}\right) \pm \frac{1}{2}\sqrt{\left(\frac{\xi}{\gamma_2} + \frac{1}{\gamma_1} - \frac{1}{\gamma_2}\right)^2 + \frac{4}{\gamma_1 \gamma_2}}.$$

Mit der Anpassung zugleich sind jetzt auch die dynamischen Resonanzfehler als bekannte Funktionen des Anregungsfehlers zu betrachten. An dem Radikanden in (55) sieht man, daß im Lauefall, wo $\gamma_1 \gamma_2$ positiv ist, in Übereinstimmung mit dem allgemeinen Satz nur reelle Anpassungen möglich sind. Im Braggfall entstehen komplexe Anpassungen für Anregungsfehler ξ, die zwischen

$$(55')\quad \xi = 1 - \gamma_2/\gamma_1 + 2\sqrt{-\gamma_2/\gamma_1} \quad \text{und} \quad \xi = 1 - \gamma_2/\gamma_1 - 2\sqrt{-\gamma_2/\gamma_1}$$

liegen. Dies entspricht dem Streifen TR in Fig. 17.

In der Mitte des Streifens erreicht der Radikand den größten Wert; hiermit wird der Imaginärteil der geometrischen Anpassung — das war nach (50′) die Dämpfung $\varkappa$

$$(55'')\quad \varkappa_{\max.} = \pm \frac{1}{\Omega} \frac{1}{\sqrt{-\gamma_1 \gamma_2}}.$$

Dieser Maximalwert ist von der Größenordnung $1/\Omega$ des normalen geometrischen Resonanzfehlers vgl. 16′. Die Dämpfung, die hiermit eine Welle erfährt, ist $k_0 \varkappa$, und ihre Amplitudenabnahme auf der Strecke einer Wellenlänge, $e^{-2\pi\varkappa}$, ist klein genug, um die Vernachlässigungen des § 5 beim Übergang von Potential zu Feld zu rechtfertigen.

Die Kenntnis der Anpassungen befähigt nun zum Aufstellen der formelmäßigen Lösung, wobei wegen der verschiedenen Randbedingungen eine Trennung von Lauefall und Braggfall zweckmäßig ist.

I. *Lauefall.* Da alle Schwingungen senkrecht zur Ebene der Strahlen stattfinden sollen, gehen die Randbedingungen sofort in die skalaren Gleichungen über:

$$(56)\quad \begin{cases} 1. \quad \beta \cdot \dfrac{1}{\eta_2} + \beta^* \dfrac{1}{\eta_2^*} = 0 & \text{(für Randstrahl 2),} \\ 2. \quad \beta \cdot \dfrac{1}{\eta_1} + \beta^* \dfrac{1}{\eta_1^*} = \dfrac{v}{2\pi e} E_0 & \text{(für Randstrahl 1).} \end{cases}$$

Aus der ersten Gleichung folgt

$$\beta^* = -\beta \cdot \eta_2^*/\eta_2,$$

aus der zweiten

$$\beta = \frac{v}{2\pi e} E_0 \frac{\eta_1}{1 - \dfrac{\eta_1}{\eta_1^*}\dfrac{\eta_2^*}{\eta_2}}$$

Nach der Dispersionsgleichung kann hierin eingeführt werden

$$\eta_1/\eta_2 = \Omega_1 - 1\,, \qquad \eta_1^*/\eta_2^* = \Omega_1^* - 1\,.$$

Die in der Richtung (1) bzw. (2) fortschreitenden Binnenstrahlen werden nun, wenn $\mathfrak{b}$ der Einheitsvektor senkrecht zur Ebene der Strahlen ist:

$$(57)\quad \begin{cases} E_1 = \dfrac{2\pi e}{v}\,\mathfrak{b}\left\{\beta\cdot\dfrac{1}{\eta_1}\,e^{i(\mathfrak{k}_1 r)} + \beta^*\,\dfrac{1}{\eta_1^*}\,e^{i(\mathfrak{k}_1^* r)}\right\} \\ \qquad = \mathfrak{b}\cdot E_0\,\dfrac{\dfrac{e^{i(\mathfrak{k}_1 r)}}{\Omega_1-1} - \dfrac{e^{i(\mathfrak{k}_1^* r)}}{\Omega_1^*-1}}{\dfrac{1}{\Omega_1-1} - \dfrac{1}{\Omega_1^*-1}} \\ \text{und} \\ E_2 = \dfrac{2\pi e}{v}\,\mathfrak{b}\left\{\beta\cdot\dfrac{1}{\eta_2}\,e^{i(\mathfrak{k}_2 r)} + \beta^*\,\dfrac{1}{\eta_2^*}\,e^{i(\mathfrak{k}_2^* r)}\right\} \\ \qquad = \mathfrak{b}\cdot E_0\,\dfrac{e^{i(\mathfrak{k}_2 r)} - e^{i(\mathfrak{k}_2^* r)}}{\dfrac{1}{\Omega_1-1} - \dfrac{1}{\Omega_1^*-1}}\,. \end{cases}$$

Die Ausdrücke für das Feld sind, wie es selbstverständlich sein muß, symmetrisch in den gesternten und ungesternten Größen. Man bestätigt an ihnen das in § 6 über die Werte des Feldes am Rande Gesagte. Die beiden Strahlen lassen sich als Wellen veränderlicher Amplitude auffassen, die die Grundvektoren $\mathfrak{k}_1^0$ und $\mathfrak{k}_2^0$ zu Ausbreitungsvektoren haben. Die Amplituden dieser Wellen sind dann (unter Beibehaltung der Bezeichnungen E_1 und E_2)

$$(58)\quad \begin{cases} E_1 = E_0\,\dfrac{\dfrac{e^{-ik_0 dz}}{\Omega_1-1} - \dfrac{e^{-ik_0 d^* z}}{\Omega_1^*-1}}{\dfrac{1}{\Omega_1-1} - \dfrac{1}{\Omega_1^*-1}}\,, \\ E_2 = E_0\,\dfrac{e^{-ikdz} - e^{-ik_0 d^* z}}{\dfrac{1}{\Omega_1-1} - \dfrac{1}{\Omega_1^*-1}}\,. \end{cases}$$

Wünscht man die Amplituden der durch die Kristallplatte von der Dicke H durchgelassenen Strahlen zu erhalten, so ist in den letzten Formeln für die Tiefe z der Wert H einzusetzen, da ja die äußeren Randstrahlen die Binnenstrahlen glatt fortsetzen.

Die Intensität des Sekundärstrahles geht infolge der

Schwebungen periodisch bis auf Null herab (vgl. die sympathischen Pendel). Hierdurch wird der Kristall in Schichten eingeteilt, deren Dicke gegeben ist durch die *Schichtung* D:

$$D = \frac{2\pi}{k_0} \frac{1}{d - d^*} .$$

Aus der Anpassungsgleichung wird entnommen, daß dies gleich ist

$$D = \frac{2\pi\Omega}{k_0 \sqrt{\left(\frac{\xi}{\gamma_2} + \frac{1}{\gamma_1} - \frac{1}{\gamma_2}\right)^2 + \frac{4}{\gamma_1 \gamma_2}}}$$

und wenn beide Interferenzstrahlen symmetrisch zur Oberfläche liegen ($\gamma_1 = \gamma_2 = \cos \chi/_2$):

$$D = \frac{2\pi\Omega \cos \chi/_2}{k_0 \sqrt{\xi^2 + 4}} . \tag{58'}$$

Die Schichtung wird also mit wachsendem Anregungsfehler immer enger. Für beste Anregung, $\xi = 0$, ist sie das $(\frac{1}{2}\Omega \cos \chi/_2)$-fache der Wellenlänge, das ist nach der Abschätzung (16) etwa das 10^3- bis 10^9-fache. Hieraus sieht man, daß die Energieübertragung zwischen den Strahlen stets sehr langsam vor sich geht, wenn man sie mit derjenigen bei den sympathischen Pendeln vergleicht. Bei großen Werten von Ω, d. h. wenn ein spezifisch leichter, aus leichten Atomen aufgebauter Kristall (z. B. Zucker) von harten Strahlen durchsetzt wird, nimmt die Schichtung Werte von der Ordnung 1 cm an. In einem solchen Falle muß sich ein Optimum der Dicke am Sekundärstrahl nachweisen lassen. Unter anderen Umständen ist die Schichtung für die physikalische Messung sehr klein.

Die von beiden Strahlen durch eine Ebene $z = \text{const.}$ geführte Energie ist, wie man sich leicht überzeugt, unabhängig von der Tiefe.

II. *Braggfall.* Während die Bedingung für den am oberen Rande ansetzenden Randstrahl 1 die gleiche bleibt, wie im Lauefall, erfordert das Verschwinden von Randstrahl 2

$$\beta \cdot \frac{1}{\eta_2} e^{-ik_0 dH} + \beta^* \frac{1}{\eta_2^*} e^{-ik_0 d^* H} = 0 .$$

Auf gleiche Weise wie im Lauefall folgt für das Feld der Binnenstrahlen

$$(59)\qquad \begin{cases} E_1 = \mathfrak{b}\cdot E_0 \dfrac{\dfrac{e^{i(\mathfrak{R}_1\mathfrak{r})+ik_0 dH}}{\Omega_1-1} - \dfrac{e^{i(\mathfrak{R}_1^*\mathfrak{r})+ik_0 d^*H}}{\Omega_1^*-1}}{\dfrac{e^{ik_0 dH}}{\Omega_1-1} - \dfrac{e^{ik_0 d^*H}}{\Omega_1^*-1}}, \\ E_2 = \mathfrak{b}\cdot E_0 \dfrac{\dfrac{e^{i(\mathfrak{R}_2\mathfrak{r})+ik_0 dH}}{\Omega_1-1} - \dfrac{e^{i(\mathfrak{R}_2^*\mathfrak{r})+ik_0 d^*H}}{\Omega_1^*-1}}{\dfrac{e^{ik_0 dH}}{\Omega_1-1} - \dfrac{e^{ik_0 d^*H}}{\Omega_1^*-1}}. \end{cases}$$

und mit Einführung der Grundvektoren:

$$(59')\qquad \begin{cases} E_1 = E_0 \dfrac{\dfrac{e^{ik_0 d(H-z)}}{\Omega_1-1} - \dfrac{e^{ik_0 d^*(H-z)}}{\Omega_1^*-1}}{\dfrac{e^{ik_0 dH}}{\Omega_1-1} - \dfrac{e^{ik_0 d^*H}}{\Omega_1^*-1}}, \\ E_2 = E_0 \dfrac{\dfrac{e^{ik_0 d(H-z)}}{\Omega_1-1} - \dfrac{e^{ik_0 d^*(H-z)}}{\Omega_1^*-1}}{\dfrac{e^{ik_0 dH}}{\Omega_1-1} - \dfrac{e^{ik_0 d^*H}}{\Omega_1^*-1}}. \end{cases}$$

Aus diesen Formeln geht die Amplitude des an der Oberfläche zurückgeworfenen Strahles 2 hervor, indem in E_2 $z=0$ gesetzt wird, während E_1 für $z=H$ die Amplitude des durchgelassenen Primärstrahles ist.

Entstehen bei geeignetem Anregungsfehler reelle Anpassungen, so ergeben die Amplitudenformeln eine Pendellösung von der Schichtung

$$D = \frac{2\pi}{k_0(d-d^*)} = \frac{2\pi\Omega}{k_0}\,\frac{1}{\sqrt{\left(\frac{\xi}{\gamma_2}+\frac{1}{\gamma_1}-\frac{1}{\gamma_2}\right)^2+\frac{4}{\gamma_1\gamma_2}}}.$$

An den Grenzen des Gebietes der Pendellösung wird die Wurzel Null und die Schichtung unendlich groß, entsprechend der Überlegung an der Dispersionsfläche im Anfang dieses Paragraphen.

Liegt der Anregungspunkt im Streifen TR, bzw. der Anregungsfehler zwischen den Grenzen (55'), so ist d komplex und d^* ihm konjugiert komplex. Unter d sei der Wert verstanden, dessen imaginärer Teil negativ ist. Dann treten in den Amplitudenformeln bei wachsendem H die Terme mit d^* zurück und es wird für dicke Kristallplatten:

$$(59'')\qquad \begin{cases} E_1 = E_0\cdot e^{-ik_0 dz}, \\ E_1 = E_0(\Omega_1-1)e^{-ik_0 dz}. \end{cases}$$

Während der Primärstrahl aufgezehrt wird, weil seine Energie dauernd in den zurückgeworfenen Strahl abfließt, nimmt dieser nach dem Rande hin exponentiell zu und tritt schließlich mit der Amplitude $E_0(\Omega_1 - 1)$ aus.

Man überzeugt sich, daß dies energetisch in Ordnung ist. Die vom Primärstrahl durch die Einheit der Oberfläche in der Sekunde hindurchgetragene Energie ist proportional $|E_0|^2\gamma_1$, die vom Sekundärstrahl dem Kristallinnern entführte Energie $-\gamma_2|E_2|^2$. Beide Energiemengen müssen einander gleich sein, d. h.

$$|E_0|^2\gamma_1 + |E_2|^2\gamma_2 = 0\,.$$

Damit dies mit (59″) übereinstimmt, muß gelten

$$|\Omega_1 - 1|^2 = -\gamma_1/\gamma_2\,.$$

In der Tat folgt aus der Dispersionsgleichung $1/\Omega_1 + 1/\Omega_2 = 1$, wenn der imaginäre Teil beider Seiten gleichgesetzt wird, wegen des Zusammenhanges (54)

$$\frac{\gamma_1}{|\Omega_1|^2} + \frac{\gamma_2}{|\Omega_2|^2} = 0\,, \quad \text{oder} \quad \left|\frac{\Omega_1}{\Omega_2}\right|^2 = -\gamma_1/\gamma_2\,,$$

was wegen der Dispersionsgleichung identisch mit der zu beweisenden Gleichung ist.

Bei der Lösung des rein gedämpften Typus wird also alle vom Primärstrahl dem Kristall gelieferte Energie im zurückgeworfenen Strahle fortgetragen. Es findet bei Anregung innerhalb des Streifens TR der Fig. 17 eine *Totalreflexion* statt. Hierbei hat der „reflektierte" Strahl im engeren Sinne gleiche Amplitude mit dem auffallenden Strahle; bei anderen zurückgeworfenen Strahlen wird das Amplitudenverhältnis eben durch die Gleichheit des Energiestromes geregelt.

Voraussetzung für die Vereinfachung der Lösung, die zu ihrer Unabhängigkeit von der Dicke H führte, war, daß der dämpfende Exponent $k_0 \varkappa H$ genügend groß ist. Mit dem Maximalwert (55″) von $\varkappa$ ist für eine 1 mm dicke Kristallplatte etwa

$$k_0 \varkappa \cdot H = \frac{2\pi H}{\sqrt{-\gamma_1\gamma_2}} \cdot \frac{\lambda}{A} = 10^4 \text{ bis } 1\,.$$

Während mit dem ersten Wert selbst für einen Kristall von 1 μ Dicke die Reflexion in der Mitte des Streifens der Total-

reflexion vollkommen ist und schon an einem so dünnen Kristallblättchen die Braggschen Linien selektiver Absorption des Primärstrahles entstehen, zeigt die andere Grenze des Wertes von $\varkappa$, daß unter Umständen selbst in einem Kristall von Millimeterdicke nicht alle Energie in den zurückgeworfenen Strahl hat wandern können.[1])

Innerhalb des Geltungsbereiches der vereinfachten Lösung ist die Amplitude des zurückgeworfenen Strahles unabhängig vom Anregungsfehler ξ. Nur seine Phasendifferenz gegen die einfallende Welle hängt von ξ ab. Wie immer, wenn durch periodische Anregung Energie auf ein schwingendes System überfließt, regelt die Phasendifferenz zwischen Primärstrahl und Sekundärstrahl die Leichtigkeit der Energieübertragung. Deshalb besteht zwischen ihr und der Dämpfung $\varkappa$ ein enger Zusammenhang. Für die Phasendifferenz φ wird mittels der Anpassungsgleichung der Wert gewonnen

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{Jm(\Omega_1 - 1)}{Re(\Omega_1 - 1)} = \frac{Jm(\delta)}{Re(\delta) + 1/\gamma} = \frac{2\gamma_2 \Omega \varkappa}{\xi - 1 + \gamma_2/\gamma_1}.$$

Die Phasendifferenz wird mit $\varkappa$ an den Rändern des Streifens der Totalreflexion Null bzw. π. In der Mitte des Streifens, wo bei dem Maximalwert von $\varkappa$ schnellste Energieübertragung stattfindet, ist $\varphi = \pi/2$. Die dynamische Theorie hat also den Phasen*sprung*, der beim Überschreiten des Resonanzoptimums besteht, wenn die Laueschen Ansätze beibehalten werden (§ 2), in einen allmählichen Übergang der Phase aufgelöst.

---

1) Dieser Fall tritt z. B. bei Bestrahlung von Zuckerkristallen mit harten Strahlen ein, wie H. Seemann (Physik. Zeitschr. 18. p. 242. 1917) gezeigt hat. Ω ist wegen der leichten Atome besonders groß, $\varkappa$ sehr klein. Andererseits hat P. Debye festgestellt (Phys. Zeitschr. 18. 483. 1917), daß an den Mikrokristallen des Wolfram Interferenzen entstehen, trotzdem wegen der starken Massenabsorption der verhältnismäßig langwelligen Platin-*L*-Strahlung nur eine Kristallschicht von wenigen μ Dicke an der Abspaltung beteiligt sein kann. Berechnet man mit Debyes Angaben die Dämpfung $k_0 \varkappa$, so findet man etwa $1{,}6 \cdot 10^{4}$ cm. Dies bedeutet, daß auch ohne Massenabsorption aus rein dynamischen Gründen die reflektierende Schicht nicht dicker als einige μ ist. Deshalb ist der schwächende Einfluß der Massenabsorption in diesem Falle gering.

An den Rändern des Streifens der Totalreflexion und überhaupt, wenn $\varkappa$ sehr klein ist, ist die Vereinfachung von (59′) durch Streichung der Terme mit d^* nicht zulässig. Die Intensität der zurückgeworfenen Welle bleibt dann selbst bei dicken Kristallen von der Dicke abhängig. In vielen Fällen ist aber dieses Übergangsgebiet zur Pendellösung sehr klein und spielt neben den beiden ausgesprochenen Gebieten der Pendellösung und der gedämpften Lösung keine Rolle.

Da der Fall zweier Strahlen als Beispiel für die allgemeine Theorie dienen sollte, sei daran erinnert, daß ähnliche Überlegungen für die andere Polarisationsrichtung an dem zweiten Schalenpaare der Dispersionsfläche durchzuführen sind. Die Ergebnisse sind sehr ähnlich, nur spielt der Winkel zwischen den Strahlen eine Rolle.

§ 9. Ausblick auf experimentelle Verwertung der Theorie.

Die Formeln (58) und (59′) geben bei zwei Strahlen für den Laue- und den Braggfall die Lösung der im Anfange von § 5 gestellten Aufgabe. Mit Hilfe von (54) und (55) erscheinen die Amplituden als Funktionen des Anregungsfehlers ξ, d. h. der Wellenlänge und Richtung der einfallenden Welle.

Inwieweit sind diese Amplitudenformeln mit dem Experiment vergleichbar?

An den Formeln fällt zunächst die sehr starke Veränderlichkeit mit der Dicke H der Kristallplatte auf, für die sich in den Experimenten kein Anhalt findet. Sie betrifft nicht nur die Phase der austretenden Wellen, sondern auch ihre Intensität. Werden nämlich aus (58) und (59′) durch Multiplikation mit den konjugiert komplexen Ausdrücken die Intensitäten der Sekundärstrahlen gebildet, so entstehen für Laue- und Braggfall die Formeln:

(60) *Laufall* $$J_2 = E_0^2 \frac{2 - 2\cos k_0 (d - d^*) H}{\left(\frac{1}{\Omega_1 - 1} - \frac{1}{\Omega_1^* - 1}\right)^2}.$$

(61) *Braggfall* $$J_2 = E_0^2 \frac{2 - 2\cos k_0 (d - d^*) H}{\left(\frac{1}{\Omega_1 - 1}\right)^2 + \left(\frac{1}{\Omega_1^* - 1}\right)^2 - 2\frac{\cos k_0 (d - d^*) H}{(\Omega_1 - 1)(\Omega_1^* - 1)}}.$$

Die Formel (61) gilt nur bei reeller Anpassung, also im Gebiete der Pendellösung. Es möge angenommen werden, daß

der Kristall dick genug ist, um im Gebiete der Totalreflexion die ganze einfallende Energie in den Sekundärstrahl zu leiten.

Die Intensität des Sekundärstrahles ist aus dem gleichen Grunde von H abhängig, aus dem auch die Stärke einer optischen Welle, die eine solche Kristallplatte durchsetzt, von ihrer Dicke abhängt: wegen der Interferenzen, die zwischen den planparallelen Begrenzungen der Platte entstehen. Entsprechend dem großen Gangunterschied zwischen Ober- und Unterseite infolge der kurzen Wellenlänge der Röntgenstrahlen ist die Breite der Interferenzstreifen sehr viel geringer als bei Lichtwellen. Denn es genügt, um von einem Intensitätsmaximum zum andern überzugehen, eine Veränderung von $d - d^*$ um λ/H, also um eine Größe, die für gewöhnlich von der Ordnung 10^{-7} ist. Welch geringe Veränderung in der äußeren Anregung solchen Wechsel in $d - d^*$ hervorbringt, liest man leicht an der Dispersionsfläche ab, deren Maßstab dadurch gegeben ist, daß der Abstand der Hyperbelscheitel von der Ordnung $1/\Omega$ ist.

Wegen ihrer großen Empfindlichkeit werden diese Interferenzstreifen nicht beobachtbar sein; sie werden in Wirklichkeit bei inhomogener Anregung verwischt. Auch ist es unwahrscheinlich, daß die Kristallstücke selbst in kleinen Teilen den Anforderungen an die Regelmäßigkeit ihres Aufbaues genügen, die hierfür nötig sind.

Es wird daher berechtigt sein, sich einen Überblick über den Verlauf der Intensität des Sekundärstrahles zu verschaffen, indem die Intensitätskurve geglättet wird. Dies geschieht am einfachsten durch Mittelung über H und führt zu folgenden Formeln, in denen die Intensität des einfallenden Strahles $E_0^2 = 1$ gesetzt ist:

(60′) *Laufall* $$J_2 = \frac{2}{\left(\xi - 1 + \frac{\gamma_2}{\gamma_1}\right)^2 + 4\frac{\gamma_2}{\gamma_1}}.$$

(61′) *Braggfall* $$J_2 = -\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\left\{1 - \left|\frac{\sqrt{(\xi - 1 + \gamma_2/\gamma_1)^2 + 4\,\gamma_2/\gamma_1}}{\xi - 1 + \gamma_2/\gamma_1}\right|\right\}.$$

In diesen Formeln ist an Stelle von Ω_1, Ω^*_1 gemäß den wiederholt genannten Zusammenhängen der Anregungsfehler ξ eingeführt. (61′) gilt wieder nur im Gebiete der Pendellösung.

Figg. 18 und 19 zeigen für die Fälle $\gamma_2 = \gamma_1$ und $\gamma_2 = -\gamma_1$ den Intensitätsverlauf als Kurve aufgetragen. Beide Fälle

unterscheiden sich in wesentlichen Punkten. Im Lauefall (Fig. 18) verläuft die Kurve symmetrisch zu $\xi = 0$, d. h zu derjenigen Anregung, die im Sinne der Laueschen Theorie allein zur Abspaltung des Sekundärstrahles führen würde.

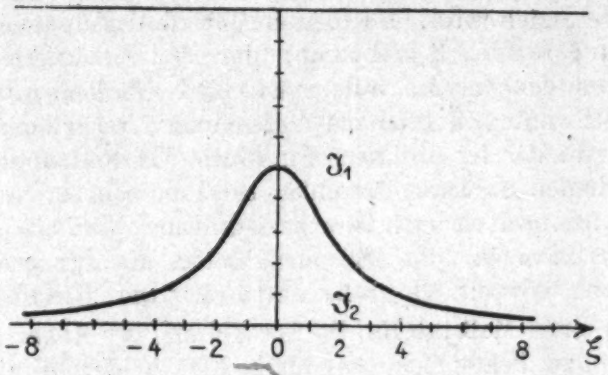


Fig. 18.

Bei $\xi = 0$ liegt das Maximum der Intensität; hier sind beide Strahlen gleich stark. Bei $\xi = \pm 4$ tritt in den Sekundärstrahl nur etwa $^1/_{10}$ der einfallenden Intensität über. Der

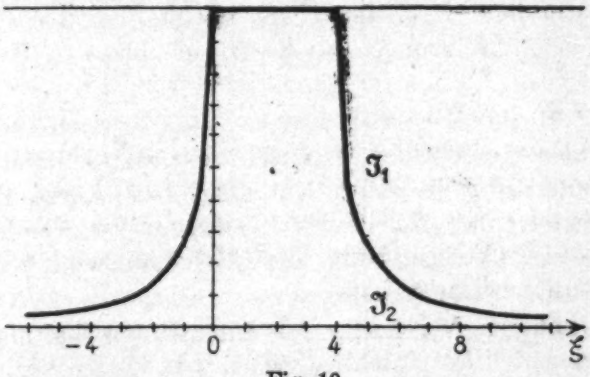


Fig. 19.

ganze *Ansprechungsbereich* des Sekundärstrahles umfaßt, im dynamischen Anregungsfehler gemessen, rund 8 Einheiten.

Anders beim reflektierten Strahle, dessen Intensität Fig. 19 zeigt. Sein Ansprechungsbereich liegt unsymmetrisch zu $\xi = 0$, symmetrisch zu $\xi = 2$. Wird nun bei Spektrometermessungen als Reflexionswinkel die Mitte des Bereiches eingestellt, in dem überhaupt reflektiert wird, so unterscheidet sich dieser Winkel

von dem Laueschen um 2 Einheiten in ξ — eine Korrektur der Braggschen Reflexionsbedingung, die sich auch bei Darwin findet. Im Prinzip entsteht hieraus ein Zusatz an der aus dem Reflexionswinkel abgeleiteten Wellenlänge; doch braucht er erst bei größerer Meßgenauigkeit berücksichtigt zu werden, als heute erzielt wird. Im ganzen Gebiete der Totalreflexion, das von $\xi = 0$ bis $\xi = 4$ reicht, hat der reflektierte Strahl nach Voraussetzung die volle Stärke des einfallenden. Beiderseits fällt dafür die Intensität schnell ab. Der Flächeninhalt der Kurve, der in gewissem Sinne die Gesamthelligkeit des abgespaltenen Interferenzstrahles bei inhomogener Anregung mißt, ist doppelt so groß, wie bei der Kurve 18; bei gleichen Winkeln zwischen den Strahlen liefert die Spektrometeranordnung doppelt so große Intensität wie die Lauesche.

Um einen Maßstab für die Ausdehnung des Ansprechungsbereiches zu bekommen, sei durch Fig. 20 der *Winkelfehler der Anregung* eingeführt, d. h. die Winkelabweichung $\Delta\psi$ des einfallenden Strahles von der Richtung, unter welcher er im Sinne der Laueschen Theorie allein den Sekundärstrahl erzeugen kann. Ist χ der Winkel zwischen den Strahlen, so ist

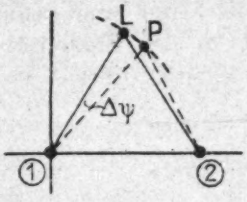


Fig. 20.

$$\xi = \Omega \sin \chi \,.\, \Delta\psi \,.$$

Einer Einheit des dynamischen Anregungsfehlers entspricht demnach ein Winkelfehler von der Ordnung 10^{-3} bis 10^{-9} (für lange bzw. kurze Wellen). Dies bedeutet, daß für lange Wellen in schweratomigen Kristallen die Verschiebung des Reflexionswinkels einige Bogenminuten betragen kann.

Dem näheren Vergleiche der Intensitätsverhältnisse mit den experimentell festgestellten stehen verschiedene Schwierigkeiten im Wege, die die Aufgabe für diese Stelle als zu lang erscheinen lassen. 1. Bei der Laueschen Anordnung mit enger Abblendung verhindert die Begrenzung der Strahlen den ungehinderten Energieaustausch zwischen Primär- und Sekundärstrahlen (vgl. Fig. 21). Nur innerhalb der stark schraffierten Teile der Figur existieren einfallende und Interferenzstrahlen zusammen, wie es Voraussetzung für die Anwendung der Theorie ist. Die von H. Seemann vorgeschlagene

Verlegung der Blende hinter den Kristall schafft Versuchsbedingungen, auf die die Theorie sofort anwendbar ist. — 2. Sowohl bei der Laueschen wie ganz besonders bei der Braggschen Anordnung muß die einfallende Welle durchaus

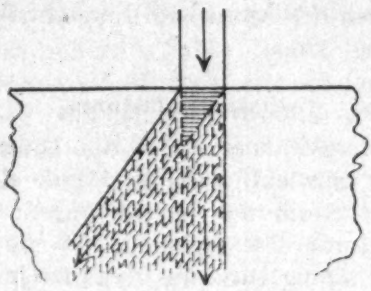


Fig. 21.

als Kugelwelle behandelt werden. Wenn auch diese ihrerseits in ein Bündel ebener Wellen aufgelöst gedacht werden kann, deren jede gemäß den obigen Amplitudenformeln reflektiert wird, so besteht doch zwischen diesen Wellen ein fester Phasenzusammenhang, der die einfache Überlagerung der Energie, d. h. Integralbildung an (60′) und (61′) verbietet. — 3. Die Glättung der Intensitätskurve durch Integration über H ist als Notbehelf anzusehen. Ist die Schichtung der Pendelfelder sehr klein, so mag dieses Verfahren wegen der sicher anzunehmenden Ungleichmäßigkeit in der Dicke der Kristallspaltstücke erlaubt sein; doch gibt es zum mindesten im Braggfalle Gebiete, in denen es wegen der Größe der Schichtung anfechtbar ist. Bei Behandlung der Kugelwelle wird die Integration über H durch eine Integration über einen kleinen Winkelbereich des Welleneinfalles ersetzt, die ebenfalls eine Glättung der Intensitätskurve herbeiführt.

Die eingehende Diskussion der Intensität, die bei inhomogener einfallender Welle auf Grund der Amplitudenformeln zu erwarten ist, übersteigt den Rahmen der Dispersionstheorie und darf einer Theorie des Auflösungsvermögens vorbehalten bleiben, die zur Anwendbarkeit auf das Experiment auch die Ausdehnung der Theorie auf zusammengesetzte Strukturen bringen muß. Ich glaube nicht, daß diese Erweiterungen Schwierigkeiten bereiten werden, nachdem Begriffe

und Methoden am einfachen Beispiel herausgearbeitet worden sind. Die Ergebnisse der Theorie des Auflösungsvermögens werden erkennen lassen, ob es etwa notwendig ist, von der großen Vereinfachung des Kristallmodells abzugehen und inwieweit Massenabsorption, Wärmebewegung und spezifische Ausstrahlungsweise der Atom eam Entstehen der beobachteten Intensität beteiligt sind.

Zusammenfassung.

In der Laueschen Theorie der Röntgenstrahlinterferenzen wird der Ansatz gemacht, daß die Dipole des Kristallgitters nach Phase und Amplitude so schwingen, als würde jeder einzelne allein durch die einfallende Welle angeregt. Eine solche Dipolschwingung kann aus dynamischen Gründen nicht bestehen, weil ja jeder der aus dem Laueschen Ansatze entstehenden Interferenzstrahlen seinerseits eine Dipolschwingung erzeugt. Damit ein Interferenzfeld sich im Kristall ausbreiten kann, muß die Dipolwelle mit allen Interferenzwellen in dynamischem Gleichgewicht stehen.

Dies ist tatsächlich zu erreichen, indem die Dipolschwingungen passend gewählt werden. In dem erzeugten „elementaren Interferenzfelde" des unbegrenzten Kristalls sind dabei die Stärkeverhältnisse der Interferenzstrahlen festgelegt.

Da aber bei n Interferenzstrahlen ein solcher dynamisch abgeschlossener Zustand sich auf $2n$ Weisen verwirklichen läßt ($2n$-schalige Dispersionsfläche), so ist auch das Stärkeverhältnis der Strahlen $2n$-deutig.

Man kann sich deshalb mit dem Aufsuchen dieses für den unbegrenzten Kristall wichtigen Zustandes nicht begnügen. Sondern man muß die „Randaufgabe für den halben Kristall" lösen, nämlich denjenigen Schwingungszustand ermitteln, der sich in einem begrenzten Gitter unter dem Einfluß der von außen einfallenden Welle herstellt.

Geeignete Kombination von „elementaren Interferenzfeldern" führt zur Lösung dieser Aufgabe. Das Feld, das hierbei erhalten wird, zeigt das allmähliche Entstehen der Interferenzstrahlen durch Abspaltung aus dem Primärstrahl. Es zeigt, daß zwei Arten der Energiewanderung typisch sind: bei der „Pendellösung" strömt die Energie zwischen Primärstrahl und Sekundärstrahlen fortwährend hin und her in

wechselvoller Verteilung; hingegen gibt bei der „dynamisch gedämpften Lösung" der Primärstrahl immer nur Energie an die Sekundärstrahlen ab, nicht umgekehrt. Diese Form des Feldes kann entstehen, wenn die Interferenzstrahlen zurückgeworfen werden, d. h. zu derselben Begrenzung austreten, auf die die einfallende Welle auftrifft (z. B. bei der Spektrometeranordnung).

Die Intensitäten der aus einer Kristallplatte austretenden Interferenzstrahlen können den Formeln sofort entnommen werden. Sie sind in hohem Maße abhängig von der Dicke der Platte, genau wie die Intensität einer Lichtwelle, die eine planparallele Platte durchsetzt. Es ist berechtigt, diese Abhängigkeit durch Mittelung auszuglätten.

Die Rechnung wird an dem Beispiel zweier Interferenzstrahlen durchgeführt. Man erhält die Intensität des abgespaltenen Strahles als Funktion des „Anregungsfehlers", das ist einer Größe, die die Abweichung des einfallenden Strahles gegen denjenigen Strahl mißt, aus dem allein nach der Laueschen Theorie der Sekundärstrahl entstehen könnte.

Die dynamische Theorie zeigt, daß auch der unendliche Kristall eine gewisse Nachgiebigkeit oder Anpassungsfähigkeit gegenüber nicht ganz geeigneter Anregung hat, die sich in der Größe des Ansprechungsbereichs der Sekundärstrahlen äußert.

Der Brechungsindex bzw. die Abweichung der Phasengeschwindigkeit der Interferenzstrahlen vom Werte c müssen berücksichtigt werden, weil sie bestimmend für das Verhältnis von Dipolamplitude zu Feldamplitude sind.

(Eingegangen 29. Oktober 1917.)

2. *Das Nordlichtspektrum ein Spektrum positiver Strahlen;* *von J. Stark.*

Inhalt: 1. Einleitung. — 2. Positive und negative N_2-Banden im Nordlichtspektrum. — 3. N-Funkenlinien im Nordlicht. — 4. N-Bogenlinien im Nordlicht. — 5. Die Nordlichtlinie λ 5571 identisch mit der N-Bogenlinie bei λ 5563? — 6. Verhältnis verschiedener N-Spektren im Lichte elektrischer Strahlen und im Nordlicht. — 7. Vorkommen von H^+-Strahlen unter den positiven Nordlichtstrahlen. — 8. Ergebnisse.

1. *Einleitung.* — Schon vor Jahrzehnten wurde von mehreren Untersuchern des Nordlichtspektrums die Möglichkeit vermutet, aus der Zusammensetzung dieses Spektrums auf den Ursprung des Nordlichtes zu schließen. Und einige Forscher stellten auch die Behauptung auf, dieses sei eine elektrische Entladung in den höheren Schichten der Erdatmosphäre, weil sein Spektrum demjenigen des Stickstoffs in einer Geißlerröhre „ähnlich" sei. Sie blieben indes bei dieser etwas oberflächlichen Auffassung stehen und konnten die Zugehörigkeit und das Intensitätsverhältnis der einzelnen beobachteten Nordlichtlinien nicht einmal zum größeren Teil zweifelsfrei aufklären. Auch blieben sie sich über den Begriff elektrischer Entladung, über den Ursprung des Spektrums des positiven und negativen Pols unklar.

Nachdem heutzutage die elektrischen Erscheinungen in verdünnten Gasen weitgehend aufgeklärt, auch die Bedingungen für die Emission der verschiedenen Spektren[1]) eines Elements wenigstens einigermaßen erforscht sind, hat der Versuch einer spektralanalytischen Aufklärung des Ursprunges des Nordlichtes mehr Aussicht als früher. Da ich über die Lichtemission der Kanalstrahlen — darunter auch über diejenigen in Stickstoff — zahlreiche Untersuchungen angestellt habe, so lag es für mich nahe, einmal die spektralanalytischen Beobachtungen am Nordlicht ein wenig kritisch zu sichten

1) Vgl. J. Stark, Bericht über die Träger der Spektren der chemischen Elemente. Jahrb. d. Rad. u. El. 14. p. 139. 1917.

und dann den brauchbaren Rest mit meinen Spektrogrammen zu vergleichen. Dieses habe ich getan, und während dieses Vergleiches habe ich dann zwecks Ergänzung meines früheren Beobachtungsmaterials zusammen mit Hrn. Hardtke neue spektrographische Aufnahmen des Kanal- und Kathodenstrahlenspektrums des Stickstoffs gemacht. Hr. Hardtke wird unsere neuen Beobachtungen an anderer Stelle mitteilen. Ich selbst werde hier den Vergleich des Nordlichtspektrums mit dem Stickstoffspektrum der Kanalstrahlen durchführen.

2. *Positive und negative N_2-Banden im Nordlichtspektrum.* — Unter positiven N_2-Banden versteht man diejenigen N_2-Banden, welche von der positiven Säule bei kleiner Stromstärke und niedrigem Drucke, also von langsamen Kathodenstrahlen zur Emission gebracht werden. Sie werden nach Deslandres in zwei Gruppen geteilt; die erste von ihnen umfaßt die in Rot, Gelb und Grün liegenden Banden, die zweite die vom Blaugrün bis in das Ultraviolett sich erstreckenden Banden. Bis jetzt sind mit Sicherheit die Banden der zweiten Gruppe im Nordlichtspektrum nachgewiesen worden, wie die Tab. I ersehen läßt. Die darin angegebene verhältliche Intensität ist von mir von einem Spektrogramm abgenommen, das mit einem Steinheilschen Quarzspektrographen an Kanalstrahlen in Stickstoff erhalten wurde.

Tabelle I.

Positive N_2-Banden (Kanalstrahlen)		Nordlichtbanden nach A. Paulsen [1])	
Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität
405,0	2	405,9	1
400,0	2	399,8	1
380,5	2	380,5	2
375,0	2	375,4	2
370,7	1	370,9	1
357,5	5	357,6	5
353,0	2	353,6	2
337,2	4	337,1	5

Weiter ist von mehreren Beobachtern — zuletzt von L. Vegard [2]) — der Nachweis geführt worden, daß im Nord-

1) A. Paulsen, Rapp. Congrès intern. de Phys. à Paris 1900. III. p. 438.

2) L. Vegard, Physik. Zeitschr. **14**. p. 677. 1913.

lichtspektrum die negativen N_2-Banden (benannt nach ihrem Erscheinen am negativen Pol einer Geißlerröhre) auftreten. Dies ist aus Tab. II zu ersehen. Die darin angegebenen verhältlichen Intensitäten der N_2-Banden sind von mir nach Aufnahmen mit einem Glas- und einem Quarzspektrographen an N_2-Kanalstrahlen geschätzt.

Tabelle II.

Negative N_2-Banden (Kanalstrahlen)		Nordlichtbanden		
Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität	Beobachter
5228	0,5	5233	1	Vogel [1]
4709	4	4708	4	Vogel,
4653	2	4655	2	Vegard [2]
4278	10	4278	10	Paulsen, [2]
4236	5	4234	2	Vegard
3914	12	3914	12	Paulsen, Vegard

Der Nachweis des Auftretens der negativen N_2-Banden im Nordlichte schließt die Annahme aus, daß das Nordlicht von einer elektrischen Entladung herrührt, welche infolge von Spannungsdifferenzen in den hohen Schichten der Erdatmosphäre sich herstellt. Eine solche Entladung könnte auf ihrer Bahn in der Atmosphäre ebenso wie in der positiven Säule in einer Geißlerröhre nur langsame, nicht schnelle Kathodenstrahlen erregen und somit nur die positiven, nicht die negativen N_2-Banden zur Emission bringen.

3. *N-Funkenlinien im Nordlichte.* — Während über das Auftreten der positiven und negativen N_2-Banden im Nordlichte Sicherheit und Übereinstimmung bei allen Sachverständigen herrscht, muß man die Äußerungen über das Vorkommen von N-Linien in diesem Spektrum mit Vorsicht beurteilen. Um in dieser Hinsicht Sicherheit zu schaffen, muß man zunächst sich über verschiedene Gruppen von N-Linien klar werden, welche im Nordlichtspektrum neben den N_2-Banden zu erwarten sind, wenn es von schnellen Kathodenstrahlen oder von positiven Strahlen (Kanalstrahlen) zur Emission gebracht wird; sodann muß man aus dem vorliegenden Be-

1) H. C. Vogel, Pogg. Ann. **146.** p. 569. 1872.
2) A. a. O.

obachtungsmaterial diejenigen Messungen herauswählen, welche als die genauesten angesprochen werden dürfen.

Nach meiner und meiner Mitarbeiter Erfahrungen sind die N-Linien in zwei große Gruppen zu teilen: in Bogen- und in Funkenlinien; eine Einteilung, welche ja auch für zahlreiche andere Elemente bedeutsam[1]) ist. Die Bogenlinien werden von langsamen und mäßig schnellen Kanalstrahlen sehr viel intensiver als die Funkenlinien angeregt; umgekehrt erscheinen die Funkenlinien in der negativen Glimmschicht unter dem Stoße schneller Kathodenstrahlen sehr viel intensiver als die Bogenlinien; diese kommen ferner in der positiven Säule bei der großen Stromdichte des kondensierten Funkens (sehr hohe Temperatur) viel intensiver als die Bogenlinien heraus; schnelle Kanalstrahlen regen außer den Bogen- auch die Funkenlinien ziemlich intensiv an.

Ehe man an die Aufsuchung von N-Funkenlinien im Nordlichtspektrum herantritt, hat man sich über die Zuverlässigkeit und Genauigkeit der spektralen Beobachtungen am Nordlichte ein Urteil zu bilden. Soweit mir die Originalabhandlungen zugänglich waren und ich auf Grund der in ihnen enthaltenen Angaben ein Urteil gewinnen konnte, scheinen mir die Messungen H. C. Vogels[2]) am genauesten zu sein; freilich überschätzt selbst er die Genauigkeit seiner Wellenlängenmessungen ganz erheblich, wie ich weiter unten bei einzelnen Linien zeigen werde. Zwar nicht ebenso genau, aber erheblich reichhaltiger sind die Beobachtungen von V. Carlheim-Gyllenskiöld.[3]) Leider konnte ich mir seine Originalmitteilung nicht zugänglich machen, sondern blieb auf die Angaben darüber in Kaysers Handbuch der Spektroskopie (Band VI, p. 56) angewiesen. Von brauchbarer Genauigkeit erscheinen mir auch die Beobachtungen von S. Lemström[4]) und A. Wijkander[5]) zu sein, die beide mit demselben Spektroskop gemacht wurden und gut miteinander

1) Vgl. J. Stark, Physik. Zeitschr. **14**. p. 102. 1913; J. Stark u. R. Künzer, Ann. d. Phys. **45**. p. 29. 1914; J. Stark, Jahrb. d. Rad. u. El. **14**. p. 223. 1913.

2) H. C. Vogel, Pogg. Ann. **146**. p. 569. 1872.

3) V. Carlheim-Gyllenskiöld, Explor. internat. d. reg. pol. 1882—1883. II. p. 158.

4) S. Lemström, Arch. sc. phys. et nat. **50**. p. 355. 1874.

5) A. Wijkander, Arch. sc. phys. et nat. **51**. p. 25. 1874.

übereinstimmen. Endlich finden sich die Angot[1]) in Kaysers Handbuch zugeschriebenen Angaben in guter Übereinstimmung mit denjenigen der genannten Forscher; doch war mir sein Buch nicht zugänglich, so daß ich nicht weiß, ob sie auf eigenen Beobachtungen beruhen oder lediglich Mittelwerte aus Angaben anderer Beobachter sind. Ausdrücklich erwähnt sei, daß alle angeführten Beobachtungen mit dem Auge am Spektroskop gemacht wurden.

Die für das Auge intensivste N-Funkenlinie, welche im Sichtbaren an der negativen Glimmschicht, an raschen Kanalstrahlen und am kondensierten Funken erscheint, ist das Duplet λ 5006—5003 A. Vogel hat nun bei λ 5004 $\pm$ 3 A eine „recht helle Linie" im Nordlichtspektrum beobachtet, Carlheim-Gyllenskiöld mit einem Spektroskop bei λ 4995, mit einem anderen bei λ 5001, Wijkander bei λ 4996, Angot bei λ 5000. Es kann wohl kein Zweifel bestehen, daß diese Nordlichtlinie identisch ist mit dem N-Funkenduplet λ 5006—5003. Zu ihrer Auflösung in ihre zwei Komponenten reichte bei ihrer Lichtschwäche nicht einmal Vogels stark dispergierendes Spektroskop aus, noch weniger die ungenaueren Spektroskope von Carlheim-Gyllenskiöld und Wijkander.

Die nächststärkste sichtbare N-Funkenlinie, die sowohl in raschen Kanalstrahlen, in der negativen Glimmschicht wie im kondensierten Funken intensiv herauskommt, ist die Linie λ 4631 A. Nun hat Vogel bei λ 4629 $\pm$ 3 A eine Nordlichtlinie deutlich beobachtet, Carlheim-Gyllenskiöld einmal bei λ 4637, ein anderes Mal bei λ 4642. Innerhalb der Genauigkeitsgrenzen stimmt somit diese Nordlichtlinie mit der N-Funkenlinie λ 4631 überein.

Für die N-Funkenlinien λ 5006—5003 und 4631 A erachte ich den Nachweis ihres Auftretens im Nordlichtspektrum für erbracht, und damit kann es als feststehend betrachtet werden, daß die N-Funkenlinien neben den positiven und negativen N_2-Banden im Nordlichtspektrum vorkommen. Außer jenen zwei N-Funkenlinien werden sicherlich auch die schwächeren N-Funkenlinien zum Teil schon beobachtet worden sein oder sich bei verbesserter Technik noch beobachten lassen; für den Zweck der vorliegenden Abhandlung kann ich indes

1) A. Angot, The aurora borealis. London 1896.

von der weiteren Besprechung des vorhandenen Beobachtungsmaterials in dieser Hinsicht absehen.

4. *N-Bogenlinien im Nordlicht.* — Die N-Bogenlinien stellen ein bis jetzt unbekanntes oder wenigstens fast nicht beachtetes Linienspektrum des Stickstoffs dar. Sie erscheinen schon ziemlich intensiv an langsamen Kanalstrahlen in Stickstoff, wenn die N-Funkenlinien praktisch noch unsichtbar sind; sie kommen intensiv auch an mäßig schnellen und an raschen Kanalstrahlen heraus, wenn mit deren Geschwindigkeit die Intensität der N-Funkenlinien angewachsen ist und ihnen nahe kommt oder sie schließlich übertrifft. Dagegen sind sie sehr schwach oder unsichtbar in der negativen Glimmschicht (Kathodenstrahlen) und im kondensierten Funken.

Die ersten N-Bogenlinien (λ 4100—4110—4150—5565 A) hat mein Mitarbeiter W. Hermann[1]) an den Kanalstrahlen beobachtet. Einige von ihnen habe ich dann später hinsichtlich ihres Kanalstrahlen-Dopplereffektes im Vergleiche mit N-Funkenlinien näher untersucht. Neuerdings habe ich zusammen mit Hrn. Hardtke noch eine ganze Reihe weiterer N-Bogenlinien an den Kanalstrahlen beobachtet; dieser wird darüber an anderer Stelle berichten; ich beschränke mich hier auf diejenigen N-Bogenlinien, die bis jetzt auch im Nordlichtspektrum beobachtet worden sind.

Die photographisch intensivste N-Bogenlinie im Violett ist λ 4110 A. In der Nähe dieser Wellenlänge liegt weder eine einigermaßen intensive N-Funkenlinie noch eine intensive N_2-Bande. Wenn nun von den Nordlichtspektroskopikern in der Nähe dieser Stelle eine Linie beobachtet worden ist, so ist ihr einmal eine ziemlich große Intensität zuzuweisen, da das Auge für Violett wenig empfindlich ist und auch die Flintprismenspektroskope im Violett lichtschwach sind; sodann läßt sich hier trotz ihrer Lichtschwäche, wegen der hier großen Dispersion, ihre Wellenlänge verhältlich genau bestimmen. Unter diesen Umständen darf eine dicht bei λ 4110 A beobachtete Nordlichtlinie zuverlässig mit der N-Bogenlinie an dieser Stelle identifiziert werden. Nun hat in der Tat Lemström bei λ 4112, Carlheim-Gyllenskiöld bei λ 4108, Angot bei λ 4110 A eine Nordlichtlinie beobachtet. Lemström gibt an, daß er sie sehr sauber (très-nettement) drei-

1) W. Hermann, Physik. Zeitschr. 7. p. 567. 1906.

mal mit großer Zuverlässigkeit beobachtet habe. Vogel konnte die Linie wegen der sehr geringen Lichtstärke seines Spektroskopes in diesem Gebiete nicht mehr sehen; es entging ihm aus dem gleichen Grunde sogar die starke negative N_2-Bande bei λ 4278 A.

Dagegen konnte Vogel dank der großen Dispersion seines Spektroskopes eine andere Nordlichtlinie fassen, welche ebenfalls als N-Bogenlinie anzusprechen ist. Es ist dies die Linie λ 4663 $\pm$ 3 A. Die stärkste N-Bogenlinie, welche ich im Blau an Kanalstrahlen beobachtete, ist λ 4669 A; daneben liegt eine schwächere N-Bogenlinie λ 4660 A. Ob Vogel auf die Mitte zwischen diesen zwei Linien oder, was wahrscheinlicher ist, auf die erste von ihnen eingestellt hat, möchte ich dahingestellt sein lassen. Entscheidend ist, daß innerhalb der Beobachtungsfehler $\pm$ 3 A, selbst wenn sie zweimal so groß gewesen sein mögen, in der Nähe von λ 4663 A weder eine N-Funkenlinie noch eine N_2-Bande liegt. Darum ist nach meinem Dafürhalten das Vorkommen der N-Bogenlinie λ 4669 A im Nordlichtspektrum als erwiesen zu betrachten. Daß Lemström, Wijkander und Carlheim-Gyllenskiöld diese Linie nicht bemerkten, hat folgenden Grund. Die Spektroskope dieser drei Forscher hatten eine erheblich kleinere Dispersion als dasjenige Vogels, darum lösten sie die Linie λ 4669 A von der N_2-Bande bei λ 4708 A und λ 4653 A nicht deutlich ab.

Die nach λ 4669 A für das Auge intensivste N-Bogenlinie im Blaugrün, welche in den Kanalstrahlen erscheint, ist λ 4935 A. Bei λ 4933 A hat nun in der Tat Carlheim-Gyllenskiöld eine schwache Nordlichtlinie beobachtet. Da in dieser Gegend weder eine N_2-Bande, noch eine intensive N-Funkenlinie liegt, so ist diese Nordlichtlinie als die N-Bogenlinie λ 4935 A anzusprechen.

Im Grün erscheinen auf meinen Aufnahmen bei großer Dispersion folgende ziemlich intensive N-Bogenlinien: das Duplet λ 5280—5293 und das Triplet λ 5358—5367—5371 A. Bei kleiner Dispersion, wie sie Lemström, Wijkander und Carlheim-Gyllenskiöld anwandten, erscheint das Duplet als unaufgelöste, mehr oder minder breite Linie. Nun hat Wijkander bei λ 5289 A, Carlheim-Gyllenskiöld einmal bei λ 5303, ein anderes Mal bei λ 5297 A eine intensive Nordlichtlinie beobachtet. Da an dieser Stelle weder eine einigermaßen

intensive N-Funkenlinie noch eine N_2-Bande liegt, ist diese Nordlichtlinie wohl als das N-Bogenduplet λ 5280—5293 A anzusprechen. Ferner hat Wijkander bei λ 5359 A, Carlheim-Gyllenskiöld einmal bei λ 5353 und 5377 A, ein anderes Mal bei λ 5352 A je eine intensive Nordlichtlinie beobachtet. Da in dieser Gegend ebenfalls weder eine intensive N-Funkenlinie noch eine intensive N_2-Bande liegt, so dürfen wohl auch die Nordlichtlinien bei λ 5350—5377 A mit dem N-Bogentriplet λ 5358—5367—5371 A (die mittlere Linie ist die schwächste, λ 5358 A die stärkste von ihnen) identifiziert werden.

Gemäß den vorstehenden Mitteilungen stimmen sowohl hinsichtlich der Wellenlänge wie des Intensitätsverhältnisses sechs Nordlichtlinien (λ 4112—4663—4933—5289—5359—5377) mit sechs N-Bogenlinien (λ 4110—4668—4935—[5280—5293]—5358—5371) überein. Es ist damit der zuverlässige Nachweis geführt, daß im Nordlichtspektrum neben den positiven und negativen N_2-Banden und den stärksten N-Funkenlinien eine Reihe von N-Bogenlinien von erheblicher Intensität vorkommt.

5. *Die Nordlichtlinie λ 5571 A identisch mit der N-Bogenlinie bei λ 5563 A?* — Bereits mein Mitarbeiter W. Hermann hat bei λ 5565 A eine N-Bogenlinie an Kanalstrahlen aufgefunden. Wir haben diese Linie in allen unseren in Betracht kommenden N-Kanalstrahlenspektrogrammen erhalten. Sie ist für das Auge weitaus die intensivste Linie langsamer und mäßig schneller Kanalstrahlen. Auf unseren Spektrogrammen (Hauffplatte orthochromatisch extra rapid) ist sie sowohl bei kleiner (1 Verbundprisma) wie bei größerer Dispersion (2 Verbundprismen) ungefähr 10mal intensiver als jede andere Kanalstrahlenlinie in Gelb und Grün. Bei mäßiger Dispersion erscheint sie als einfache Linie, bei großer Dispersion (40 A . mm^{-1}, 2 Verbundprismen, Objektive von 30 cm Brennweite) haben wir sie indes in zwei nahezu gleich intensive Linien (die kurzwellige etwas intensiver) aufgelöst.

Ich legte Wert auf eine zuverlässige Messung ihrer Wellenlänge bei der mir zur Verfügung stehenden großen Dispersion. Zu diesem Zwecke wurden auf N-Kanalstrahlenspektrogrammen einmal die Fe-Bogenlinien, ein andermal die Sn-Funkenlinien als Vergleichslinien entworfen. Dabei wurden folgende wichtige Vorsichtsmaßregeln beobachtet. Es wurde das Kanalstrahlenlicht mittels eines kleinen Tessars (1 : 3,5) auf den Spektrographenspalt projiziert, so daß das Spaltobjektiv gefüllt war.

In derselben Weise wurde dieses mit dem Licht der Vergleichsspektren gefällt, indem unmittelbar vor den auf den Spalt abgebildeten Teil der Kanalstrahlenröhre ein gleich breiter weißer Papierstreifen gestellt und dieser mit dem Lichte des in seiner Nähe befindlichen Fe-Lichtbogens oder Sn-Funkens beleuchtet wurde. Und zwar wurde die Belichtungszeit für das Vergleichsspektrum in zwei Hälften zerlegt, die eine Hälfte unmittelbar vor, die andere unmittelbar hinter die Aufnahme des N-Spektrogramms gelegt. Der Sn-Funke wurde deswegen gewählt, weil er in der Nähe der zu ermittelnden N-Bogenlinie zwei intensive Sn-Linien (λ 5563—5589 A) besitzt. Die Aufnahmen mit den zwei Vergleichsspektren lieferten Übereinstimmung hinsichtlich der zu ermittelnden Wellenlänge, nämlich λ 5560 A für die stärkere, λ 5565 A für die etwas schwächere Komponente des N-Bogenduplets; als Wellenlänge für das als einfache Linie erscheinende Duplet ist darum λ 5563 A zu setzen. Diese Wellenlängenmessung ist indes nicht genauer als bis auf ± 1 A.

Nachdem das Vorkommen von anderen N-Bogenlinien im Nordlichtspektrum außer Zweifel gesetzt ist, dürfen wir erwarten, daß die okular intensivste N-Bogenlinie bei λ 5563 A ebenfalls im Nordlichtspektrum erheblich intensiv auftritt. In der Tat tritt nun in dieser Gegend des Nordlichtspektrums eine Linie auf, welche alle anderen Linien an okularer Intensität so beträchtlich überragt, daß sie aus diesem Grunde als „die Nordlichtlinie" schlechtweg bezeichnet worden ist. Als genauester Wert der Wellenlänge der Nordlichtlinie wird in der Literatur λ 5571 A angegeben. Da kein Element bekannt ist, welches eine Spektrallinie von dieser Wellenlänge in einer alle anderen Linien überragenden Intensität aufweist, so hat die Nordlichtlinie Anlaß zu allerlei Vermutungen über ihre Zugehörigkeit gegeben.

Gemäß der eben ausgesprochenen Erwartung auf Grund des Vorkommens anderer, bis jetzt unbekannter N-Bogenlinien im Nordlichtspektrum liegt es nahe, die okular intensivste Nordlichtlinie mit der intensivsten N-Bogenlinie zu identifizieren und die Angabe der Wellenlänge λ 5571 A für ungenau zu erklären. Ich komme so zu folgender Kritik der Messungen der Wellenlänge der Nordlichtlinie.

Von allen Messungen der Nordlichtlinie, über die ich genauere Angaben finden konnte, scheint mir diejenige Vogels

am genauesten zu sein. Und zwar möchte ich ihm nicht in der Mittelbildung aus seinen genaueren und weniger genauen Messungen (große oder kleine Nordlichtintensität) folgen, sondern diejenige Messung von ihm, welche er am hellsten Nordlichte gewann, für die beste und allein maßgebende erklären; sie lieferte als Wellenlänge für die Nordlichtlinie λ 5569 A. Als wahrscheinlichen Fehler dieser Messung gibt Vogel ± 2 A an. Nach meinem Dafürhalten hat er indes die Genauigkeit seiner Messung erheblich überschätzt. So gibt er für die Linie λ 5233 A als wahrscheinlichen Fehler ± 4 A an; in Wirklichkeit beträgt die Wellenlänge dieser negativen N_2-Bande λ 5228 A, also der wirkliche Fehler $+5$ A. Oder für die folgende N_2-Bande λ 4708 A gibt er eine Wellenlänge von λ 4694 A und einen wahrscheinlichen Fehler von 3 A an, während der wirkliche Fehler 14 A beträgt und dies in einem Gebiete, in welchem die Dispersion seines Spektroskopes erheblich größer als bei λ 5570 A war. So komme ich zu dem Schlusse, daß die Messung Vogels der Wellenlänge der Nordlichtlinie (λ 5569 A) um 6 A zu groß gewesen sein kann.

Ähnlich liegt der Fall bei derjenigen Messung der Nordlichtlinie, welche derjenigen Vogels an Genauigkeit nahekommt, ja anscheinend den Anspruch noch größerer Genauigkeit erhebt. Es ist diejenige von Huggins.[1]) Dieser Forscher bringt das Fadenkreuz seines Spektroskopes auf die Nordlichtlinie. Wie er das bei der geringen Lichtstärke genau macht, gibt er nicht an, während Vogel diese Schwierigkeit hervorhebt und das Fadenkreuz durch eine bessere Vorrichtung ersetzt. Nachdem jene Einstellung des Fadenkreuzes erfolgt ist, liest er die Stellung der Schraube seines Spektroskopes ab. Darauf läßt er die Sn-Linien λ 5564 A und λ 5587 A (Huggins Angaben, genauer λ 5563 und 5589 A) von Seite eines Funkens in das Spektroskop fallen und stellt fest, daß die für die Nordlichtlinie ermittelte Einstellung des Fadenkreuzes ungefähr zwischen die zwei Sn-Linien fällt. Er fährt fort: „Die weiteren Einzelheiten dieses Vergleiches sind in meinem Notizbuch nicht gegeben, sondern nur das Resultat, welches die Nordlichtlinie auf λ 5571 A setzte." Nach meinem Dafürhalten kann diese Angabe nicht genauer als ± 8 A bewertet werden. Bedenklich an Huggins Mes-

1) W. Huggins, Proc. Roy. Soc. 45. p. 430. 1889.

sung ist einmal das Arbeiten mit dem Fadenkreuz; sodann gibt Huggins nicht ausdrücklich an, daß er den Vergleich mit den Sn-Linien unmittelbar nach der Beobachtung der Nordlichtlinie vorgenommen hat, auch bemerkt er nicht, daß er dafür Sorge getragen hat, daß er bei der Beobachtung der Nordlichtlinie das Spaltobjektiv genau so wie bei der Beobachtung der Sn-Linien gefüllt gehabt hat. Es ist wahrscheinlich, daß er wie andere Nordlichtbeobachter das Spaltobjektiv nur zu einem kleinen Teile mit Nordlicht gefüllt hatte. In diesem Falle erhält man bei einem Spektroskop leicht eine Verschiebung dieser Spektrallinie gegenüber ihrem Schwerpunkte bei vollständiger Füllung des Spaltobjektives.

Daß weder Vogel noch Huggins die zwei Komponenten der Nordlichtlinie, falls sie identisch mit dem N-Duplet λ 5560—5565 A ist, sahen, erklärt sich zwanglos daraus, daß ihre Spektroskope die zwei lichtschwachen Linien bei der wahrscheinlich unvollständigen Füllung ihrer Spaltobjektive nicht mehr auflösten.

Somit ist keine der bis jetzt vorliegenden Messungen der Wellenlänge der Nordlichtlinie so genau, daß deren Identität mit dem N-Bogenduplet bei λ 5563 A als ausgeschlossen gelten müßte. Ich halte es nicht bloß für möglich, sondern sogar für wahrscheinlich, daß diese Identität besteht. Die Entscheidung darüber kann natürlich nur eine neue Messung der Wellenlänge der Nordlichtlinie liefern, welche bis auf 2 A zuverlässig genau ist.

6. *Verhältnis der Intensitäten verschiedener N-Spektren im Lichte elektrischer Strahlen und im Nordlicht.* — In der nachstehenden Tab. III sind für verschiedene Arten der Anregung die Intensitätsverhältnisse verschiedener N-Spektren zusammengestellt. Die Zahlen in jeder Vertikalspalte geben die relativen Intensitäten der in der ersten Vertikalspalte genannten N-Spektren; sie sind natürlich nicht genau, sondern nur roh angenähert. Die gelbrote Gesamtfarbe langsamer Kanalstrahlen in Stickstoff (300—500 Volt) erklärt sich wohl daraus, daß sie die roten und violetten positiven N_2-Banden okular etwas intensiver anregen als die gelben und grünen Banden; bei schnelleren Strahlen dagegen überwiegt die Intensität der gelben Banden, so daß die Gesamtfarbe dem Auge gelb erscheint. Noch schnellere N-Kanalstrahlen in N_2 färben sich infolge des Hervortretens der ruhenden und

Tabelle III.

Verhältliche Intensitäten von N-Spektren.

Spektrum	Schnelle Kathodenstrahl. 100—10000 Volt	Langsame Kanalstrahlen 500—1000 Volt	Mittelschnelle Kanalstrahlen 3000—7000 Volt	Schnelle Kanalstrahlen 10000 bis 50000 Volt	α-Strahlen 1000000 bis 6000000 Volt	Grünlich gelbes Nordlicht	Rotes Nordlicht
Positive Banden rote . . .	0,5	5	3	1?	0,5?	1	2
Positive Banden gelbe . .	0,5	4	3	2?	0,5?	1	1
Positive Banden ultraviol.	10	10	10	10	10	10	10
Negative Banden . .	10	6	8	9	10	9	8
N-Funkenlinien . .	2	0	2	4	1?	3	2
N-Bogenlinien . . .	0	5	6	5	1?	3	4

bewegten Intensität der blauen N-Funkenlinien bläulich. H-Kanalstrahlen in N_2, die überwiegend die N-Bogenlinien anregen, dürften, so vermute ich, eine gelbgrüne Gesamtfarbe liefern. Der Nachweis des Vorkommens der roten und gelben N_2-Banden und der N-Funken- und Bogenlinien im N-Spektrum der α-Strahlen ist noch nicht geführt. Sie dürften sich der Beobachtung bis jetzt lediglich infolge ihrer Lichtschwäche entzogen haben. Das Auftreten der roten und gelben N_2-Banden im Nordlichte folgere ich aus der Angabe mehrerer Beobachter, daß im Rot, Gelb und Grün das Nordlichtspektrum einen kontinuierlichen Grund zeige. Zu bemerken ist noch, daß die Angaben für die Intensitäten der N-Spektren auch im Falle der Kanalstrahlen sich nicht auf die bewegten Intensitäten (Dopplereffekt) der bewegten N-Träger bezieht, sondern lediglich auf die ruhenden Intensitäten, welche an den ruhenden Trägern der Spektren durch den Stoß der elektrischen Strahlen angeregt werden. Die Voltzahl, welche unter jeder Strahlenart angegeben ist, gibt der Größenordnung nach die kinetische Energie des einzelnen Teilchens, welche gleich ist der Arbeit am Elementarquantum beim Durchlaufen der angegebenen Voltzahl.

Die vorstehende Tab. III soll ermöglichen, aus dem Vergleich der Intensitätsverhältnisse der N-Spektren im Nordlichte mit den Intensitätsverhältnissen für Anregung durch elektrische Strahlen einen Schluß auf den Ursprung des Nordlichtes zu ziehen. Wie man rasch erkennt, ist für die Beantwortung dieser Frage die Feststellung des Vorkommens von N-Bogenlinien im Nordlichte von entscheidender Bedeutung.

Da diese einerseits von schnellen Kathodenstrahlen, wenn überhaupt, so nur in ganz geringer Intensität angeregt werden, da sie andererseits im Nordlichte im Verhältnis zu den übrigen Spektren eine beträchtliche Intensität besitzen, so scheiden schnelle Kathodenstrahlen als Erreger des Nordlichtes aus. Vielmehr können die Erzeuger des Nordlichtes nur positive Strahlen sein; denn diese bringen in der Gestalt von schnellen Kanalstrahlen die N-Spektren angenähert in demselben Verhältnis zur Emission, wie es uns im Nordlichte entgegentritt.

Die positiven Strahlen, welche das Nordlicht erzeugen, scheinen nicht die schnellen α-Strahlen radioaktiver Elemente zu sein. Dagegen spricht die verhältlich große Intensität der Bogen- und Funkenlinien in ihm. Das von den α-Strahlen erzeugte N-Spektrum dürfte deswegen demjenigen der schnellen Kathodenstrahlen ähnlich sein, weil die α-Strahlen ebenso schnell wie rasche Kathodenstrahlen (1000 Volt) sind und die durchquerten Atome ebenso wie diese ruhig liegen lassen.

Nach den Intensitätsverhältnissen in Tab. III zu urteilen, dürften die positiven Strahlen, welche das grünlich gelbe Nordlicht erzeugen, eine Geschwindigkeit von 5000—50000 Volt haben; falls das rote Nordlicht der oben erwähnten rotgelben Gesamtfarbe langsamer Kanalstrahlen entspricht, dürfte es von erheblich langsameren Strahlen hervorgebracht werden. Die Erscheinung, daß es verschieden gefärbte Nordlichter gibt, dürfte sich also aus der Änderung des Intensitätsverhältnisses der N-Spektren mit der Geschwindigkeit der positiven Strahlen erklären. Leider war mir die in dieser Hinsicht am wichtigsten Originalmitteilung Carlheim-Gyllenskiölds nicht zugänglich. Ich kann mich nur an folgende kurze referierende Angabe in Kaysers Handbuch halten: „Gyllenskiöld hebt, wie das auch andere getan haben, die außerordentliche Veränderlichkeit des Spektrums von Fall zu Fall hervor. Im ganzen will er die Nordlichter in rote und gelbe einteilen; bei ersteren dominiere das Spektrum des positiven Pols, bei letzteren das des negativen Pols." Ferner gibt Vogel an, daß die N-Funkenlinien λ 4631 (4629 A) und die vor ihr als lichtschwaches Band liegenden N-Funkenlinien λ 4655—4643—4634 A und die bei ihnen liegenden negativen N_2-Banden λ 4708—4653 A in denjenigen Partien des Nordlichtes, in denen die rote Linie erscheint, sehr lichtschwach seien. Auf Grund dieser Angaben kann man vermuten, daß das rote Nordlicht von lang-

sameren positiven Strahlen erzeugt wird als das grünlichgelbe, dessen Farbe überwiegend von der Emission der N-Bogenlinien bestimmt wird. Eine andere Ursache des Wechsels der Intensitätsverteilung und somit der Gesamtfarbe des Nordlichtes ist der mögliche Wechsel der materiellen Natur der positiven Nordlichtstrahlen.

Wie bekannt ist, haben verschiedene Forscher die Ansicht geäußert, daß das Nordlicht von elektrischen Strahlen hervorgebracht werde. Es ist hier nicht der Platz, auf diese Literatur näher einzugehen. Es sei verwiesen auf den zusammenfassenden Bericht Vegards[1]) darüber.

7. *Vorkommen von H^+-Strahlen unter den positiven Nordlichtstrahlen.* — Wie ich zusammen mit meinen Mitarbeitern für zahlreiche Elemente[2]) nachwies, sind an dem Lichte der Kanalstrahlen zwei Arten von Lichtemission zu unterscheiden: die Emission ruhender Intensität von seiten der ruhenden Gasmoleküle unter dem Stoß der auftreffenden Kanalstrahlen und die Emission bewegter Intensität von seiten der Kanalstrahlen selber, deren Wellenlänge gemäß dem Dopplerschen Prinzipe bei der Änderung des Winkels zwischen der Richtung der Kanalstrahlengeschwindigkeit und der Sehrichtung sich ändert.

Wenn, wie ich es oben zum mindesten wahrscheinlich gemacht habe, das Nordlicht von positiven Strahlen zur Emission gebracht wird, so dürfen wir in seinem Spektrum neben den ruhenden Linien der Gasmoleküle der obersten Schichten der Atmosphäre die bewegten Linien der positiven Strahlen selber erwarten.

Die im Nordlicht nachgewiesenen positiven und negativen N_2-Banden sind zuverlässig nur ruhende Linien; denn sie sind bis jetzt auch an Kanalstrahlen nur in ruhender Intensität beobachtet worden. Dasselbe gilt mit großer Wahrscheinlichkeit auch von den N-Bogenlinien; denn diese zeigen auch in den Kanalstrahlen im Verhältnis zu ihrer ruhenden Intensität nur eine kleine bewegte Intensität. Was die N-Funkenlinien im Nordlichtspektrum betrifft, so läßt sich mit Sicherheit behaupten, daß jedenfalls ein Teil ihrer Intensität ruhend ist; denn beobachtet man nach meinen Erfahrungen an Kanalstrahlen die N_2-Banden und die N-Bogenlinien in ruhender Intensität, so erscheinen die N-Funkenlinien, wenn überhaupt

1) L. Vegard, Jahrb. d. Rad. u. El. **14**. p. 383. 1917.
2) Vgl. J. Stark, Jahrb. d. Rad. u. El. **14**. p. 139. 1917.

sichtbar, immer auch in merklicher ruhender Intensität. Daneben könnten die N-Funkenlinien im Nordlichtspektrum allerdings zum Teil auch bewegte Intensität in gewissen Fällen haben. Dann bestände jedenfalls ein Teil der positiven Nordlichtstrahlen aus positiven N-Strahlen und es müßte sich die bewegte Intensität der N-Funkenlinien von ihrer ruhenden durch Änderung des Winkels zwischen Seh- und Strahlenrichtung ablösen lassen.

Ob die vorstehende Möglichkeit hin und wieder verwirklicht ist, läßt sich auf Grund des vorliegenden Beobachtungsmaterials nicht beurteilen. Dagegen läßt dieses einen Schluß auf das Vorkommen von H^+-Strahlen unter den positiven Nordlichtstrahlen zu.

Würden die obersten Schichten der Erdatmosphäre zu einem merklichen Bruchteil aus Wasserstoff bestehen, so würden die H-Serienlinien an jedem Nordlichte in ruhender Intensität zu beobachten sein. Auf oder neben diese würde sich verstärkend oder linienverbreiternd eine bewegte Intensität legen, wenn die positiven Nordlichtstrahlen zum Teil H^+-Strahlen wären. In Wirklichkeit sind in zahlreichen Fällen von Nordlichtern neben den N-Linien keine H-Serienlinien, vor allem nicht die okular intensivste Linie H_β, beobachtet worden. Hieraus kann man zunächst schließen, daß in den obersten Schichten der Erdatmosphäre Wasserstoff nicht in merklichem Betrage neben Stickstoff vorkommt.

Wenn dann weiter Nordlichter vorkommen, in deren Spektrum H_β in merklicher Intensität auftritt, so kann diese nur bewegt sein, also von H^+-Strahlen herrühren, die ja nach meinen Arbeiten die Träger der bewegten Intensität der H-Serienlinien sind. Solche Nordlichter sind nun in einer Reihe von Fällen beobachtet worden. Die Angaben über das Auftreten einer ziemlich intensiven Linie bei λ 4860 A finden sich so zahlreich und mit einer solchen Bestimmtheit in der Literatur, daß an dem Vorkommen einer Nordlichtlinie in der Gegend von λ 4860 A nicht gezweifelt werden kann. So hat Carlheim-Gyllenskiöld eine Nordlichtlinie einmal bei λ 4866 A, ein andermal bei λ 4837 A beobachtet, Ångström bei λ 4870 A, Lemström bei λ 4871 A, Wijkander bei λ 4873 A, Smyth bei λ 4850 A, Westman bei λ 4830 A. Nun liegt in der Nähe von λ 4860 A weder eine intensive N_2-Bande noch eine intensive N-Funken-

oder Bogenlinie. So komme ich zu der Folgerung, daß die Nordlichtlinie bei λ 4860 A mit der H-Linie H_β λ 4861 A zu identifizieren ist und von positiven H-Strahlen selbst ausgestrahlt wird, welche das Nordlicht erzeugen und die ruhenden N-Spektren zur Emission bringen.

Es scheint auch schon die H-Linie H_γ λ 4341 A neben H_β mit Sicherheit beobachtet worden zu sein. Wijkander hat nämlich nicht allein bei λ 4866 A eine Nordlichtlinie beobachtet, sondern er konnte außerdem feststellen, daß sie dasselbe Verhalten wie λ 4871 A (H_β) zeigt. Ich finde folgende überaus interessante Bemerkung in seiner Mitteilung: „Welches auch das Aussehen des Nordlichtes gewesen sein mag, die Linien sind immer sichtbar gewesen mit Ausnahme der Linien 4 (λ 4996 A, N-Funkenduplet λ 5006—5003 A)[1], 5 (λ 4873 A, H_β)[1] und 7 (λ 4366 A, H_γ).[1] Diese letzteren jedoch haben, obwohl sie mehrere Male festgestellt wurden, öfter gefehlt, sei es lediglich der Lichtschwäche wegen oder, was das Wahrscheinlichste ist, wegen einer Änderung in der Natur der elektrischen Entladung (Nordlicht)[1]."

Gemäß dem Vorstehenden dürfte es sicher sein, daß unter den positiven Strahlen, welche das Nordlicht erzeugen, rasche H^+-Strahlen vorkommen, daß aber auch noch andere positive Strahlen die gleiche Wirkung hervorbringen können. Welcher Art diese Strahlen sind, darüber gibt das bis jetzt vorliegende Beobachtungsmaterial keinen Anhalt. Wie lediglich bemerkt sei, können Verschiedenheiten in der materiellen Natur verschiedener positiver Nordlichtstrahlen neben dem Unterschiede ihrer Geschwindigkeiten einen Wechsel in dem Intensitätsverhältnis verschiedener Teile (N-Spektren) des Nordlichtes und somit in dessen Gesamtfarbe bedingen.

Es liegt nahe, einen Zusammenhang zwischen den positiven Nordlichtstrahlen, insbesondere den in ihnen enthaltenen H^+-Strahlen und den Sonnenprotuberanzen und Sonnenflecken zu vermuten und aufzusuchen.

8. *Ergebnisse.*

1. Neben den positiven und negativen N_2-Banden und den intensivsten N-Funkenlinien treten im Nordlichtspektrum die intensivsten N-Bogenlinien angenähert in demselben Intensitätsverhältnis wie in den Kanalstrahlen in N_2 auf.

1) Bemerkung von mir.

2. Die intensive Nordlichtlinie von der angeblichen Wellenlänge λ 5571 A ist vermutlich identisch mit dem intensiven N-Bogenduplet λ 5560—5565 A.

3. Aus dem Auftreten der N-Bogenlinien im Nordlichtspektrum und ihrem Intensitätsverhältnis zu den übrigen N-Spektren ist zu folgern, daß das Nordlicht nicht von schnellen Kathodenstrahlen, auch nicht von α-Strahlen, sondern von positiven Atomstrahlen kleinerer Geschwindigkeit (5000—50000 Volt) erzeugt wird.

4. Aus dem unregelmäßigen Auftreten der H-Linien H_β und H_γ im Nordlichtspektrum ist zu folgern, daß positive H-Strahlen zu den positiven Strahlen zu rechnen sind, welche das Nordlicht erzeugen. Außer ihnen kommen wahrscheinlich noch andere materielle Strahlen unter den positiven Nordlichtstrahlen vor.

Nachtrag bei der Korrektur (9. März 1918). Herr A. Schmidt (Meteorologisch-Magnetisches Observatorium Potsdam), hatte die Freundlichkeit, mir die Abhandlung Carlheim-Gyllenskiölds (Observ. fait. au cap Thordsen, Spitzberg) leihweise zu überlassen, wofür ich ihm auch hier verbindlich danke. Bei ihrer Durchsicht bin ich in meinen obigen Folgerungen bestärkt worden. Das eine der vor ihm benützten Spektroskope, dasjenige von Hofmann, besaß 5 Prismen und eine Glasskala. Auf dieser fiel λ 5582 mit Teilstrich 222,6, λ 5528 mit Teilstrich 225,7 zusammen; es kamen also in diesem Spektralgebiet 17 A auf 1 Teil. Die Genauigkeit der Bestimmung der Wellenlänge der grüngelben Nordlichtlinie war darum wohl kaum größer als $\pm$ 8 A. Carlheim-Gyllenskiöld hat 19 derartige Bestimmungen ausgeführt. Als Mittel daraus gibt er den Wert λ 5568 an; dabei zieht er auch die stark abweichenden Werte 5604—5582—5546 mit in die Mittelbildung ein. Daß seine Messungen gut mit meiner Behauptung, die richtige Wellenlänge der „Nordlichtlinie" sei nicht 5571, sondern 5563, verträglich sind, beweisen folgende 9 Messungen von ihm: 5568—5567—5566—5566—5564—5563—5560—5560—5560.

Greifswald, Physik. Inst. d. Univers.,
Januar 1918.

(Eingegangen 24. Januar 1918.)

3. *Die bei Interferenz von Röntgenstrahlen durch die Wärmebewegung entstehende zerstreute Strahlung;* von *Hilding Faxén.*

In seiner berühmten Abhandlung „*Interferenz von Röntgenstrahlen und Wärmebewegung*“ [1]) berechnet P. Debye die Einwirkung, die die Wärmebewegung der Kristallatome auf die von Friedrich-Knipping-Laue entdeckte Interferenz von Röntgenstrahlen in Kristallen ausübt.

Die folgende Rechnung hat den Zweck, an einer Stelle dieser Theorie die Schlußfolgerung konsequenter durchzuführen.

Wir knüpfen an die Formel (29) [2]) an. Dort kommt ein Parameter δ vor, von dem sich Debye auf der nächstfolgenden Seite befreit, indem er für einen Augenblick von seinen Grundannahmen abweicht. Nun ist hier dieses inkonsequente Verfahren ganz unnötig, und wir gelangen gleich gut zum Ziel, ohne vorläufig die gegen die ganze übrige Abhandlung streitende Annahme einzuführen, daß die Bewegungen benachbarter Atome voneinander völlig unabhängig seien.

Wir wollen daher die von ihm weggelassene Mittelwertberechnung hier durchführen.

Zuerst berechnen wir den Mittelwert des Klammerausdruckes

$$\{\cos(\Omega - \delta) - \cos(\Omega' - \delta)\}^2$$

hinsichtlich eines variierenden δ. Der Ausdruck läßt sich schreiben

$$\begin{aligned}&[\cos^2\Omega + \cos^2\Omega' - 2\cos\Omega\cos\Omega']\cos^2\delta + \\ &+ [\sin^2\Omega + \sin^2\Omega' - 2\sin\Omega\sin\Omega']\sin^2\delta + \\ &+ 2[\cos\Omega - \cos\Omega'][\sin\Omega - \sin\Omega']\sin\delta\cos\delta\,.\end{aligned}$$

1) P. Debye, Ann. d. Phys. **43**. p. 49. 1914.
2) P. Debye, l. c. p. 64.

Der Mittelwert von $\cos^2\delta$ wie von $\sin^2\delta$ ist $\frac{1}{2}$ und von $\sin\delta\cos\delta$ Null. Der gesuchte Mittelwert ist folglich

$$1 - \cos(\Omega - \Omega') \ .$$

Wir haben also von Debyes Formel (29) in der folgenden Form auszugehen

$$(1)\quad \left\{ \begin{array}{l} -M = S \sum\limits_k \dfrac{x^2}{2\mu\omega_k^2} \dfrac{\frac{h\omega_k}{2\pi}}{e^{\frac{h\omega_k}{2\pi kT}} - 1} \Big[(\alpha-\alpha_0)\mathfrak{A}_k + (\beta-\beta_0)\mathfrak{B}_k \\ \qquad + (\gamma-\gamma_0)\mathfrak{C}_k \Big]^2 \Big\{ 1 - \cos(\Omega - \Omega') \Big\} \ . \end{array} \right.$$

Wir numerieren die Atome mit Index r und die „erlaubten Punkte" im Phasenraum

$$\left\{ \begin{array}{l} -\pi \leq \varphi \leq +\pi \ , \\ -\pi \leq \psi \leq +\pi \ , \\ -\pi \leq \chi \leq +\pi \ , \end{array} \right.$$

mit s[1]), führen die Abkürzungen

$$(2)\quad \sum_k{}' \frac{x^2}{2\mu\omega_k^2} \frac{\frac{h\omega_k}{2\pi}}{e^{\frac{h\omega_k}{2\pi kT}} - 1} [(\alpha-\alpha_0)\mathfrak{A}_k + (\beta-\beta_0)\mathfrak{B}_k + (\gamma-\gamma_0)\mathfrak{C}_k]^2 = N_s \ ,$$

$$(3)\quad \Omega - \Omega' = (l-l')\varphi + (m-m')\psi + (n-n')\chi = x_{r,s} \ ,$$

ein, und können dann (1) in folgender Form

$$-M = S[N_s(1 - \cos x_{r,s})]$$

schreiben. Setzt man dann den in der Formel (3) bei Debye vorkommenden Exponenten

$$\varkappa[(\alpha-\alpha_0)(x_0 - x_0') + (\beta-\beta_0)(y_0 - y_0') + (\gamma-\gamma_0)(z_0 - z_0')]$$

gleich $\varkappa_r$, so läßt sich diese Formel von Debye schreiben

$$(4)\quad J_m \frac{r^2}{A^2} = \sum_r e^{-S[N_s(1-\cos x_{r,s})]} e^{i\varkappa_r} = \sum_r e^{i\varkappa_r} \prod_s e^{-N_s(1-\cos x_{r,s})} \ .$$

Debye gibt p. 65—66 eine Kursiv gedruckte Zusammenfassung über die Bestimmung von N_s. Um die Rechnungen

1) Diese Indizierung mit s weicht von der von Debye (p. 61) eingeführten Numerierung der Eigenschwingungen ab, denn jeder erlaubte Punkt des Phasenraumes entspricht drei Eigenschwingungen. r wird durchgehend statt r, r' geschrieben, z. B. $x_{r,s}$ statt $x_{r,r',s}$, $\sum\limits_r$ statt $\sum\limits_{r,r'}$.

ein wenig zu verkürzen, bemerken wir, daß die beiden Phasenpunkte (φ, ψ, χ) und $(-\varphi, -\psi, -\chi)$ nach Debyes Formel (7) für die Koeffizienten A, B, C, D, E, F dieselben Werte geben. Dann wird Debyes System (6) für diese beiden Punkte gleich, und ω^2, $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{C}$ erhalten dieselben Werte. Aus unserer Formel (2) ersehen wir, daß diese beiden Phasenpunkte N_s denselben Wert geben, und aus unserer Formel (3), daß sie $x_{r,s}$ denselben Wert, aber mit entgegengesetztem Zeichen geben. Es ist (4) identisch mit

$$J_m \frac{r^2}{A^2} = \sum_r e^{i\varkappa_r} \prod_s e^{-N_s(1-\cos x_{r,s} - i \sin x_{r,s})},$$

denn das hinzugefügte Glied im letzten Exponenten hebt sich bei der Produktbildung auf.

$$J_m \frac{r^2}{A^2} = \sum_r e^{i\varkappa_r} \prod_s e^{-N_s\left(1-e^{i x_{r,s}}\right)},$$

$$= \sum_r e^{i\varkappa_r} \prod_s e^{-N_s} \sum_\nu \frac{N_s^\nu}{\nu!} e^{i\nu x_{r,s}},$$

$$= e^{-S N_s} \sum_r e^{i\varkappa_r} \prod_s \sum_\nu \frac{N_s^\nu}{\nu!} e^{i\nu x_{r,s}}.$$

Jetzt führt man die Multiplikation aus, welche mit dem Produktzeichen beabsichtigt wird. Man erhält eine Summe von Gliedern, jedes von dem Aussehen

$$\frac{N_{s_1}^{\nu_1}}{\nu_1!} \frac{N_{s_2}^{\nu_2}}{\nu_2!} \cdots \frac{N_{s_n}^{\nu_n}}{\nu_n!} e^{i\left[\nu_1 x_{r,s_1} + \cdots + \nu_n x_{r,s_n}\right]}.$$

Wir summieren alle Glieder mit denselben Werten der Indizes $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_n$, und erhalten

$$\sum_{s_1 \cdots s_n} \frac{N_{s_1}^{\nu_1}}{\nu_1!} \cdots \frac{N_{s_n}^{\nu_n}}{\nu_n!} e^{i\left[\nu_1 x_{r,s_1} + \cdots + \nu_n x_{r,s_n}\right]}.$$

Dann sehen wir, daß (4) in folgender Form

$$(5) \quad \begin{cases} J_m \dfrac{r^2}{A^2} = e^{-S N_s} \displaystyle\sum_r e^{i\varkappa_r} \sum_{\nu_1, \nu_2 \cdots \nu_n} \sum_{s_1, s_2 \cdots s_n} \frac{N_{s_1}^{\nu_1}}{\nu_1!} \cdots e^{i\left[\nu_1 x_{r,s_1} + \cdots\right]}, \\ \qquad = e^{-S N_s} \displaystyle\sum_{\nu_1, \nu_2 \cdots \nu_n} \sum_{s_1, s_2 \cdots s_n} \frac{N_{s_1}^{\nu_1}}{\nu_1!} \cdots \frac{N_{s_n}^{\nu_n}}{\nu_n!} \sum_r e^{i\left[\varkappa_r + \nu_1 x_{r,s_1} + \cdots\right]} \end{cases}$$

erscheinen kann.

Die Summe, die jetzt zuletzt steht, summiert sich nach dem Laueschen Verfahren und gibt, wenn die Grenzen des Kristalls $\pm L a$, $\pm M b$ und $\pm N c$ sind

$$\sum_r e^{i\left[\varkappa_r + \nu_1 x_{r,s_1} + \nu_2 x_{r,s_2} + \cdots + \nu_n x_{r,s_n}\right]}$$

$$= \frac{\sin^2(2L+1)\dfrac{(\alpha-\alpha_0)a\varkappa + \nu_1\varphi_1 + \cdots + \nu_n\varphi_n}{2}}{\sin^2\dfrac{(\alpha-\alpha_0)a\varkappa + \nu_1\varphi_1 + \cdots + \nu_n\varphi_n}{2}},$$

$$\cdot \frac{\sin^2(2M+1)\dfrac{(\beta-\beta_0)b\varkappa + \nu_1\psi_1 + \cdots + \nu_n\psi_n}{2}}{\sin^2\dfrac{(\beta-\beta_0)b\varkappa + \nu_1\psi_1 + \cdots + \nu_n\psi_n}{2}},$$

$$\cdot \frac{\sin^2(2N+1)\dfrac{(\gamma-\gamma_0)c\varkappa + \nu_1\chi_1 + \cdots + \nu_n\chi_n}{2}}{\sin^2\dfrac{(\gamma-\gamma_0)c\varkappa + \nu_1\chi_1 + \cdots + \nu_n\chi_n}{2}}.$$

Man bezeichne dieses Glied, das mit dem Koeffizienten

$$\frac{N_{s_1}^{\nu_1}}{\nu_1!} \cdot \frac{N_{s_2}^{\nu_2}}{\nu_2!} \cdots \frac{N_{s_n}^{\nu_n}}{\nu_n!}$$

versehen ist, mit L_t, wo t ein Index für die Numerierung der Glieder ist, wo also L_0 der Lauesche Ausdruck

$$L_0 = \sum_r e^{i\varkappa_r}$$

ist. So erhalten wir für die Intensität den Ausdruck

$$J_m = \frac{A^2}{r^2} e^{-s\,\mathfrak{N}_s} \sum_{t=0}^{\infty} L_t. \tag{6}$$

Erörtern wir jedes Glied L_t in der gleichen Weise, wie Laue es mit L_0 tut, so erhalten wir, daß L_t nur dort einen Wert hat, den wir zu berücksichtigen brauchen, wo gleichzeitig gilt

$$\begin{cases} (\alpha-\alpha_0)a\varkappa + \nu_1\varphi_1 + \nu_2\varphi_2 + \ldots + \nu_n\varphi_n = 2h_1\pi \\ (\beta-\beta_0)b\varkappa + \nu_1\psi_1 + \nu_2\psi_2 + \ldots + \nu_n\psi_n = 2h_2\pi \\ (\gamma-\gamma_0)c\varkappa + \nu_1\chi_1 + \nu_2\chi_2 + \ldots + \nu_n\chi_n = 2h_3\pi \end{cases}$$

Aus diesen Gleichungen kann man die Richtungskosinus α, β, γ der Maximalintensität der L_t entsprechenden Strahlung bestimmen.

Für das Glied L_0 ist $\nu_1 = \nu_2 = \ldots = \nu_n = 0$, und

$$\frac{A^2}{r^2} e^{-sN_s} L_0$$

ist das Glied, welches Debye in der Abhandlung untersuchte, auf die wir uns bezogen haben.

Die übrigen Glieder des Ausdruckes (6) fassen wir in derselben Weise zusammen, wie es in Formel (5) geschehen ist, d. i. φ, ψ und χ nehmen alle erlaubten Werte an; nur die Glieder aber, wo $\nu_1, \nu_2 \ldots \nu_n$ denselben Wert haben, werden zusammengestellt. Dies hat zur Folge, daß die Interferenzmaxima praktisch genommen in alle Richtungen fallen. Da nun L_t den Koeffizienten

$$\frac{N_{s_1}^{\nu_1}}{\nu_1!} \cdot \ldots \cdot \frac{N_{s_n}^{\nu_n}}{\nu_n!}$$

enthält, müssen die Maxima, die vom Gliede L_t herkommen, an und für sich sehr schwach sein, da ja die Koeffizienten N_s klein sind. Die Maxima aber, die zu sehr kleinen Werten der Richtungsfunktionen φ, ψ, χ gehören, sind verhältnismäßig viel intensiver. Sind nämlich (φ, ψ, χ) und $(p\varphi, p\psi, p\chi)$ beide erlaubte Phasenpunkte, und gibt der erstere nach Debyes Formeln (6) und (7) die Frequenz ω_k und die Koeffizienten $\mathfrak{A}_k, \mathfrak{B}_k, \mathfrak{C}_k$, so gehören $p\,\omega_k$, $\mathfrak{A}_k, \mathfrak{B}_k, \mathfrak{C}_k$ zu den letzteren. Aus unserer Formel (2) ersehen wir daher leicht, daß für kleine Werte der Richtungsfunktionen die Koeffizienten N_s am größten sind.

Nimmt man das erste Glied aus der in Formel (6) enthaltenen Summe weg, so werden die übrigen Glieder dieser Summe eine kontinuierliche Strahlung nach allen Richtungen geben. Diese Strahlung ist jedoch beträchtlich intensiver in der Nähe der Maxima, deren Ursprung das erste Glied ist, welche Maxima mit den von Laue und Debye untersuchten identisch sind und welche in die Richtungen fallen, wo die Richtungskosinus α, β, γ den Gleichungen

$$\begin{cases} (\alpha - \alpha_0)\, a\, \varkappa = 2\, h_1\, \pi \\ (\beta - \beta_0)\, b\, \varkappa = 2\, h_2\, \pi \\ (\gamma - \gamma_0)\, c\, \varkappa = 2\, h_3\, \pi \end{cases}$$

genügen, wo h_1, h_2, h_3 ganze Zahlen sind.

Die zusammengelegte Intensität dieser kontinuierlichen Strahlung und derer, die in die Laue-Debyesche Maxima fallen, muß von der Bewegung der Atome unabhängig sein. Denn nach der Grundannahme sendet jedes Atom, Huygens Prinzip gemäß, eine kugelförmige Welle aus mit der Amplitude

$$A\frac{e^{i(\omega t-\varkappa r)}}{r},$$

und in Laue-Debyes Rechnungen gibt es keinen Grund dafür, daß die zusammengelegte Energie der Strahlung aller Atome von der Summe der Energie der Strahlung der verschiedenen Atome abweichen könnte.

Nimmt man in der Rechnung sogenannte Nullpunktsenergie mit[1]), so bleiben alle hier ausgeführten Rechnungen unverändert, nur wird der Sinn der Koeffizienten N_s zu

$$N_s=\sum_k\frac{\varkappa^2}{2\mu\,\omega_k^2}\left\{\frac{1}{2}\,\frac{h\,\omega_k}{2\pi}+\frac{\frac{h\,\omega_k}{2\pi}}{e^{\frac{h\,\omega_k}{2\pi k T}}-1}\right\}[(\alpha-\alpha_0)\,\mathfrak{A}_k$$

$$+(\beta-\beta_0)\,\mathfrak{B}_k+(\gamma-\gamma_0)\,\mathfrak{C}_k]^2$$

geändert. Die Erläuterungen in der zitierten Abhandlung über die Möglichkeit, die Existenz einer Nullpunktsenergie experimentell feststellen zu können, bleiben also auch unverändert.

Zusammenfassung.

Die hier durchgeführte Art, die in der Abhandlung von Debye p. 65 weggelassenen Rechnungen auszuführen, ändert im allgemeinen seine Resultate nicht, läßt uns aber wissen, daß die zerstreute Strahlung in der Nähe der Interferenzmaxima am intensivsten ist und daß Satz (6), p. 92, nicht länger begründet ist.

Upsala, 5. Dezember 1917.

---

1) P. Debye, l. c. p. 66.

(Eingegangen 10. Januar 1918.)

Namenregister zum Jahrgang 1917.

A.

Andrén, L., Zählung und Messung der komplexen Moleküle einiger Dämpfe nach der neuen Kondensationstheorie **52**, 1.

Arndt, M., J. Stark u. M. Görcke, Ermittlung des Trägers des kontinuierlichen Spektrums der Wasserstoff-Kanalstrahlen **54**, 81.

B.

Bakker, G., Die Dicke und Struktur der Kapillarschicht einer Flüssigkeit in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf **54**, 245.

Beckman, B., Über den Einfluß transversaler Magnetisierung auf den elektrischen Widerstand von Tellur **54**, 182.

Benedict, E. u. H. Senftleben, Über die optischen Konstanten und die Strahlungsgesetze der Kohle **54**, 65.

Bergholm, C., Ein Detektor mit gelöteten Kontakten **52**, 101. — Elektrische Doppelbrechung in binären Flüssigkeitsgemischen **53**, 169. — Elektrische Doppelbrechung in Flüssigkeiten **54**, 511.

Borelius, G., Eine Methode für kombinierte Messung von Peltierwärme und Wärmeleitfähigkeit **52**, 398. — Bemerkung zu einer Arbeit von A. Böhi über ein Verfahren zur Messung der absoluten Potentialdifferenzen, welche beim Kontakt beliebiger Leiter auftreten **53**, 239. — Über die thermoelektrischen Erscheinungen als Mittel zur Analyse der metallischen Mischkristalle und über den Ursprung der Thermoelektrizität **53**, 615.

Borelius, G. und A. E. Lindh, Widerstand, Peltierwärme und elektrische Nachwirkung außerhalb und in einem Magnetfelde, besonders in kristallinischem Wismut **53**, 97.

Buchheim, W. und H. Dember, Luftelektrische Messungen auf Teneriffa **53**, 138.

Buchwald, E., Zur Theorie der Opaleszenzstrahlung **52**, 775.

Burgers, J. M., Die adiabatischen Invarianten bedingt periodischer Systeme **52**, 195.

C.

Cermak, P., Über die Töne von Pfeifen mit Querschnittsänderungen **53**, 49.

Conrad, F., Untersuchungen von Strahlungseigenschaften einzelner Lichtquellen mit Hilfe objektiver Photometrie **54**, 357.

D.

Dember, H. und M. Uibe, Drei optisch-meteorologische Beobachtungen **53**, 235.

Dember, H. und W. Buchheim, Luftelektrische Messungen auf Teneriffa **53**, 138.

E.

Epstein, P. S., Zur Theorie der Beugung an metallischen Schirmen **53**, 33. — Bemerkung über das Nernstsche Wärmetheorem **53**, 76.

Erhardt, F., Die reversible magnetische Permeabilität bei hohen Frequenzen **54**, 41.

Ewald, P. P., Zur Begründung der Kristalloptik **54**, 519. — Zur Begründung der Kristalloptik (Fortsetzung) **54**, 557.

F.

Faxén, H., Die bei Interferenz von Röntgenstrahlen durch die Wärmebewegung entstehende zerstreute Strahlung **54**, 615.

Frank, Ph., Der Virialsatz und Theorie der Brownschen Bewegung **52**, 323. — Anwendung der Vektorrechnung auf die geometrische Optik in bewegten Körpern **52**, 649.

Fürth, R., Einige Untersuchungen über Brownsche Bewegung an einem Einzelteilchen **53**, 177.

G.

Gans, R. u. H. Isnardi, Studium der magnetischen und optischen Erscheinungen kolloidaler Eisenlösungen. Ein Beitrag zur Konstitution ultramikroskopischer Eisenoxydhydratteilchen **52**, 179.

Gans, R. u. A. Míguez, Über die Brechbarkeit von Licht sehr geringer Intensität. Ein Beitrag zur Quantentheorie **52**, 291.

Gerber †, P., Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Gravitation **52**, 415.

Glitscher, K., Spektroskopischer Vergleich zwischen den Theorien des starren und des deformierbaren Elektrons **52**, 608.

Görcke, M., J. Stark und M. Arndt, Ermittlung des Trägers des kontinuierlichen Spektrums der Wasserstoff-Kanalstrahlen **54**, 81.

H.

Hoffmann, G., Über ein Elektrometer hoher Empfindlichkeit. II. **52**, 665.

Holborn, L., Eine Vergleichung verschiedener Druckwagen **54**, 503.

Hüttemann, W., Über die Emission von Elektronen und positiven Ionen an glühenden Drähten **52**, 816.

I.

Isnardi, H. u. R. Gans, Studium der magnetischen und optischen Erscheinungen kolloidaler Eisenlösungen. Ein Beitrag zur Konstitution ultramikroskopischer Eisenoxydhydratteilchen **52**, 179.

J.

Jäger, G., Die kinetische Theorie des osmotischen Druckes und der Raoultschen Gesetze. (Zweite Mitteilung.) **54**, 463.

Jaeger, R., Die Dielekrizitätskonstante fester Körper bei verschiedenen Wellenlängen **53**, 409.

K.

Keetman, B., Die Absorption der γ-Strahlen **52**, 709.

Knudsen, M., Die Verdampfung von Kristalloberflächen **52**, 105.

Koch, K. R., Die Elastizitätsverhältnisse des mit Wasserstoff beladenen Palladiums **54**, 1.

König, W., Über einige Fälle künstlicher Doppelbrechung in zylindrischen Körpern **52**, 553.

Kohn, H., Die Lichtstärke des schwarzen Körpers in Hefnerkerzen und die Strahlungskonstanten der Glühlampenkohle **53**, 320.

Kretschmann, E., Über den physikalischen Sinn der Relativitätspostulate, A. Einsteins neue und seine ursprüngliche Relativitätstheorie **53**, 575.

L.

Lang, M., Untersuchungen über die Absorption harter Röntgenstrahlen in Gasen **53**, 279. — Untersuchungen über die Absorption harter Röntgenstrahlen in Gasen (Fortsetzung) **53**, 337.

Laski, G., Größenbestimmung submikroskopischer Partikel aus optischen und mechanischen Effekten **53**, 1.

Laue, M. v., Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Gravitation. Bemerkungen zur gleichnamigen Abhandlung von P. Gerber **53**, 214.

Lehmann, O., Die Struktur inhomogener tropfbar-flüssigkristallinischer Schichten (Spurlinien, Fäden und Höfe) **52**, 445. — Störung der Struktur tropfbarflüssiger Kristalle durch Beimischungen **52**, 527. — Fortschreitende Strukturwellen (scheinbare Rotationen) bei flüssigen Kristallen **52**, 541. — Tropfen und Säulen kristallinischer Flüssigkeiten mit verdrehter Struktur **52**, 736.

Lindh, A. E. u. G. Borelius, Widerstand, Peltierwärme und elektrische Nachwirkung außerhalb und in einem Magnetfelde, besonders in kristallinischem Wismut **53**, 97.

M.

Míguez, A. P. u. R. Gans, Über die Brechbarkeit von Licht sehr geringer Intensität. Ein Beitrag zur Quantentheorie **52**, 291.

N.

Neubert, P., Bemerkung über die geschichtete positive Glimmentladung **53**, 492.

O.

Oppenheim, S., Zur Frage nach der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Gravitation **53**, 163.

P.

Parankiewicz, I., Der kritische Weg zur Feststellung der Existenz

einer Atomistik der Elektrizität. (Erörtert an Ölkügelchen) **53**, 551.

Pieck, V., Über die Vorgänge im sogenannten Löschfunken **54**, 197.

Planck, M., Zur Theorie des Rotationsspektrums. (Erste Mitteilung) **52**, 491. — Zur Theorie des Rotationsspektrums. (Zweite Mitteilung) **53**, 241.

Posejpal, V., Über die Abhängigkeit der Refraktion der Gase vom Drucke unterhalb einer Atmosphäre. I. **53**, 629.

R.

Ramsauer, C., Erwiderung auf Hrn. Millikans Kritik meiner lichtelektrischen Arbeiten **52**, 483.

Reiche E., Versuche über den Beginn der Glimmentladung in Luft **52**, 109.

Reiche, F., Zur Quantentheorie des Paramagnetismus **54**, 401.

Reichenbächer, E., Grundzüge zu einer Theorie der Elektrizität und der Gravitation **52**, 134. — Nachtrag zu der Arbeit: „Grundzüge zu einer Theorie der Elektrizität und der Gravitation" **52**, 174.

Rothe, H., Über eine einfache Berechnung und geometrische Deutung der gastheoretischen Funktionaldeterminante **53**, 151.

Rubinowicz, A., Die Beugungswelle in der Kirchhoffschen Theorie der Beugungserscheinungen **53**, 257.

Rumpf, E., Über Ionisationsmessungen im Geisslerrohr **53**, 373.

S.

Salinger, H., Über die Äquipotentialflächen in der positiven Lichtsäule des Glimmstromes **54**, 296.

Schachenmeier, R., Zur Theorie der Beugung an metallischen Schirmen. Erwiderung auf die gleichnamige Veröffentlichung von P. Epstein **53**, 43. — Über ein stabiles Kristallgitter **53**, 79. — Über ein stabiles Kristallgitter. Berichtigung und Nachtrag **54**, 61.

Schjelderup, H. u. L. Vegard, Die Kristallstruktur der Alaune und die Rolle des Kristallwassers **54**, 146.

Schweikert, G., Einfache harmonische Schwingungen der Luft in Röhren und die durch sie erzeugten Staubfiguren **52**, 333.

Seeliger, H., Bemerkung zu P. Gerbers Aufsatz: „Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Gravitation" **53**, 31. — Weitere Bemerkungen zur „Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Gravitation" **54**, 38.

Seemann, H., Zur Optik der Reflexion der Röntgenstrahlen an Kristallstrukturflächen. II. **53**, 461.

Senftleben, H. u. E. Benedict, Über die optischen Konstanten und die Strahlungsgesetze der Kohle **54**, 65.

Sommerfeld, A., Die Drudesche Dispersionstheorie vom Standpunkte des Bohrschen Modelles und die Konstitution von H_2, O_2 und N_2 **53**, 497.

Stark, J., Ermittlung des Spektrums eines einwertigen mehratomigen Molekülions, insbesondere des H_3^+-Ions. 52, 221. — Emission eines kontinuierlichen Spektrums bei Anlagerung eines Elektrons an ein positives Ion. 52, 255. — Bemerkung zu der Mitteilung des Hrn. Vegard: „Über die Lichterregung bei den Kanalstrahlen" 52, 478. — Erfahrung und Bohrsche Theorie der Wasserstoffspektren 54, 111. — Das Nordlichtspektrum ein Spektrum positiver Strahlen 54, 598.

Stark, J., M. Görke u. M. Arndt, Ermittlung des Trägers des kontinuierlichen Spektrums der Wasserstoff-Kanalstrahlen 54, 81.

Svedberg, T., Über einen großen Elektromagnet einfacher Bauart 52, 657.

T.

Toepler, M., Über den inneren Aufbau von Gleitbüscheln und die Gesetze ihrer Leuchtfäden 53, 217.

U.

Uibe, M. und H. Dember, Drei optisch-meteorologische Beobachtungen 53, 235.

V.

Vegard, L., Magnetische Momente im Atombau 53, 27. — Über die Lichterregung bei den Kanalstrahlen 52, 72. — Antwort an Hrn. J. Stark 52, 569.

Vegard, L. und H. Schjelderup, Die Kristallstruktur der Alaune und die Rolle des Kristallwassers 54, 146.

W.

Weber, S., Die Methode von Martin Knudsen zur Bestimmung des Verhältnisses von Wärmeleitung zur Elektrizitätsleitung der Metalle nebst einigen physikalischen Konstanten des Wolframs 54, 165. — Experimentelle Untersuchungen über die Wärmeleitfähigkeit der Gase. I. 54, 325. — Untersuchungen über die Wärmeleitfähigkeit der Gase. II. 54, 437. — Theoretische und experimentelle Untersuchungen über die Wärmeleitfähigkeit von Gasgemischen 54, 481.

Weinstein, M. B., Das Nernstsche Theorem und die Wärmeausdehnung fester Stoffe. (Zweite Mitteilung) 53, 47. — Über die Zustandsgleichung der festen Körper 52, 203. — Das Nernstsche Theorem und die Wärmeausdehnung fester Stoffe 52, 218. — Über die Zustandsgleichung der festen Körper. (Dritte Abhandlung) 52, 506. — Zu Hrn. Epsteins Bemerkungen über das Nernstsche Theorem 54, 79.

Wendt, G., Spektralanalytische Untersuchungen an Kanalstrahlen von Kohlenstoff, Silicium und Bor 52, 761.

Wereide, T., Maxwells Gleichungen und die Atomstrahlung 52, 276. — Das Magneton als

Funktion der Planckschen Konstante 52, 283. — Eine magnetische Bestimmung der Avogadroschen Konstante 52, 289. — Das Magneton als Funktion der Planckschen Konstante 53, 574. — Maxwells Gleichungen und die Atomstrahlung 54, 323.

Westgren, A., Über die Bewegung einer Kugel in einem von zwei parallelen Wänden begrenzten zähen Medium 52, 308.

Weyl, H., Zur Gravitationstheorie 54, 117.

Wolff, H. T., Theoretische Betrachtungen über den Ursprung der schnellsten β-Strahlen 52, 631.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

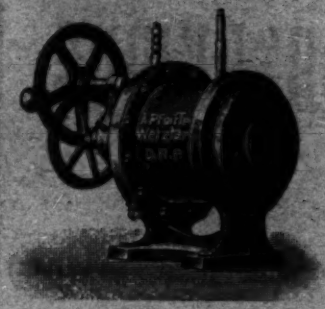
Arthur Pfeiffer, Wetzlar O

Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1890.

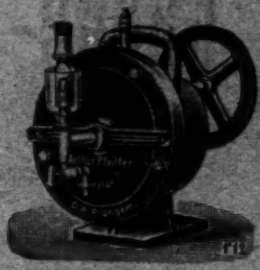
Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen und für wissenschaftliche Zwecke.

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

System Pfeiffer, D.R.P.



System Gaede, D.R.P. angemeldet

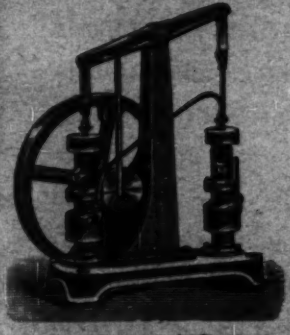


Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

Neukonstruktionen nach Angabe.

Vakuummeter n. Reiff, mit direkter Ablesung, D.R.P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen, D.R.P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D.R.P.



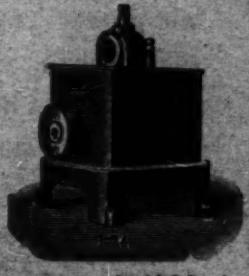
Alle Arten von Luftpumpen:

Trockene rotierende Luftpumpen,

Trockene Schieberluftpumpen,

Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

Kompressionsluftpumpen.



Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 m/m Funkenlänge

Eingetragene

Fabrik-Marke

Induktoren mit Demonstrationsschaltung.

Alle Nebenapparate.

Listen auf Verlangen!